

**Die Ausbreitung
von Schwermetallen und Anionen
im Grundwasser der quartären Kiese
aus dem Raum München (Dornach)
Ergebnisse
von Labor- und Geländeversuchen**

von M.T. Zahn

Disbui. München
1988



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554823_0026

Die Ausbreitung von Schwermetallen und Anionen im Grundwasser

der quartären Kiese aus dem Raum München (Dornach) -

Ergebnisse von Labor- und Geländeversuchen

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Fakultät für Geowissenschaften
der Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von
MICHAEL THOMAS ZAHN
aus Mannheim

München, 18. Oktober 1988

1. Berichterstatter: Prof. Dr. K.-P. Seiler

2. Berichterstatter: Prof. Dr. W.-D. Grimm

Tag der mündlichen Prüfung: 16. 12. 1988

Inhaltsverzeichnis

	Seite
I	Verzeichnis der Abbildungen
III	IX
II	Verzeichnis der Tabellen
III	XII
1.	Einleitung
	1
2.	Geländeversuche
	6
2.1.	Versuchsdurchführung
	12
3.	Laborversuche
	16
3.1.	Säulenversuche
	16
3.2.	Batch-Versuche
	21
4.	Grundlagen zur Tracerausbreitung
	25
4.1.	Hydrodynamische Prozesse
	25
4.2.	Auswertung von Transportversuchen mit Hilfe mathematischer Modelle
	28
5.	Physikalische, biologische und geochemische Prozesse beim Stofftransport im Grundwasser
	36
5.1.	Ausfilterung
	36
5.2.	Biologische Prozesse
	36
5.3.	Lösung und Fällung
	36
5.4.	Geochemische Berechnungen
	38
5.5.	Mitfällung
	43
5.6.	Sorption - Desorption
	43
5.7.	Bedeutung der Komplexierung
	45
5.8.	Beschreibung der Tracerausbreitung
	45
6.	Versuchsergebnisse
	47
6.1.	Fehlerabschätzung
	48
6.2.	Chlorid als Tracer in fluvioglazialen Kiesen
	49
6.3.	Nitrat als Tracer in fluvioglazialen Kiesen
	55
6.4.	Sulfat als Tracer in fluvioglazialen Kiesen
	60
6.5.	Phosphat als Tracer in fluvioglazialen Kiesen
	65
6.6.	Fluorid als Tracer in fluvioglazialen Kiesen
	72
6.7.	Kalium als Tracer in fluvioglazialen Kiesen
	77

	Seite
6.8. Arsen als Tracer in fluvioglazialen Kiesen	80
6.9. Cadmium als Tracer in fluvioglazialen Kiesen	84
6.10. Blei als Tracer in fluvioglazialen Kiesen	93
6.11. Quecksilber als Tracer in fluvioglazialen Kiesen	99
6.12. Erfahrungen beim Einsatz von Uranin als Tracer in fluvioglazialen Kiesen	105
6.13. Remobilisierung von Schwermetallen durch erhöhte Salzkonzentrationen	110
7. Schlußfolgerungen	115
7.1. Transportprozesse und Mobilität der untersuchten Stoffe im Grundwasser	115
7.2. Abhängigkeiten zwischen Dispersivität und Fließstrecke	119
7.3. Vergleich zwischen Säulen- und Gelände- versuchen	121
7.4. Vergleich zwischen Batch- und Transport- versuchen	124
7.5. Ausblick	126
8. Zusammenfassung	128
9. Literaturverzeichnis	134

I Verzeichnis der Abbildungen

	Seite
<u>Abb. 1:</u> Szenario des Schadstoffeintrags in das Grundwasser	1
<u>Abb. 2:</u> Flußdiagramm: mögliche Prozesse beim Tracertransport im Grundwasser (ohne den Einfluß von Komplexbildung oder verzögertem Gleichgewicht)	4
<u>Abb. 3:</u> Skizze zur Geologie der Münchener Schotterebene und zur Lage des Versuchsfeldes Dornach (vereinfacht nach der Geol. Karte von Bayern 1 : 500 000, Bayer. Geol. L.-Amt 1981)	6
<u>Abb. 4:</u> Kornsummenband der fluvioglazialen Kiese aus Dornach bei München (Zahl der Einzelanalysen 110; nach SEILER 1975)	7
<u>Abb. 5:</u> Elektronenmikroskopische Aufnahmen: Feinsandfraktion des fluvioglazialen Kieises aus Dornach (Vergrößerung: a) 50-fach b) 500-fach c) 2600-fach)	8
<u>Abb. 6:</u> Schematisches Profil durch das Versuchsfeld Dornach in N - S Richtung; (Nt = Niederterrassenschotter, Ht = Hochterrassenschotter, GW = Grundwasser, GOK = Geländeoberkante, gestrichelt = Roterdebodenhorizont)	10
<u>Abb. 7:</u> Anordnung der Versuchsbrunnen auf dem Versuchsfeld Dornach bei München (aus SEILER 1975)	10
<u>Abb. 8:</u> Kornsummenkurve des im Säulenversuch verwendeten Kieises aus Dornach	17
<u>Abb. 9:</u> Schematische Darstellung der Säulen-Versuchseinrichtung	18
<u>Abb. 10:</u> Flußdiagramm: mögliche Prozesse im Batch-Versuch	21
<u>Abb. 11:</u> Schematische Darstellung der Batch-Versuchsanordnung: R_s = Sorptionskoeffizient, V = Volumen Lösung [cm^3], m = Masse Feststoff [g], C_s = im Sorptionsgleichgewicht am Feststoff sorbierte bzw. ausgefällte Tracermasse, C_l = im Sorptionsgleichgewicht gelöste Tracermasse	23
<u>Abb. 12:</u> Wirkungsmechanismen beim Stofftransport; o = Anionen, • = Kationen, x = elektrisch geladene Oberflächenplätze (unter Annahme eines sofortigen Gleichgewichts, nach JENNINGS 1987)	25

	Seite
<u>Abb. 13:</u> Tracerausbreitung unter Berücksichtigung der hydromechanischen Dispersion (nach FREEZE & CHERRY (1979) verändert): a) im homogenen porösen Medium (Mikrodispersion), b) in einem durch Bereiche höherer Durchlässigkeiten (K_{fl}) charakterisierten porösen Medium (Makrodispersion)	27
<u>Abb. 14:</u> Beispiel für die Anpassung des Fließmodells (Dispersionsmodell) für die Tracer Fluorid und Uranin (Versuch S22)	31
<u>Abb. 15:</u> Beispiel für die Anpassung des Fließmodells (Dispersionsmodell) für den Tracer Cadmium (Versuch D1, B8, nach 10 m Fließstrecke)	32
<u>Abb. 16:</u> Beispiel für den zeitlichen Verlauf des Wiedererhalts bei Quecksilber und dem Referenztracer Uranin (Versuch D1, B8, nach 10 m Fließstrecke)	33
<u>Abb. 17:</u> Beispiel für den zeitlichen Verlauf des Wiedererhalts bei Cadmium (Versuch D1, B8, nach 10 m Fließstrecke)	33
<u>Abb. 18:</u> Beschreibung von Durchgangskurven: a: konservativer Tracer: Parameter t_0 , D/v , $W = 100 \%$ b bis d nicht-konservative Tracer: $R_t = 2$ b: Parameter R_t , D/v , $W = 100 \%$ c: Parameter R_t , $(D/v)^*$, $W = 100 \%$ d: Parameter R_t , $(D/v)^*$, $W = 50 \%$	46
<u>Abb. 19:</u> Säulenversuch S1: Durchgangskurven von Chlorid und dem Referenztracer Uranin	52
<u>Abb. 20:</u> Säulenversuch S2: Durchgangskurven von Chlorid und dem Referenztracer Uranin	52
<u>Abb. 21:</u> Säulenversuch S3: Durchgangskurven von Chlorid und dem Referenztracer Uranin	53
<u>Abb. 22:</u> Feldversuch D2: Durchgangskurven von Chlorid und dem Referenztracer Uranin (B8 nach 10 m und B7 nach 20 m Fließstrecke)	53
<u>Abb. 23:</u> Feldversuch D8: Durchgangskurven von Chlorid und dem Referenztracer Uranin (B8 nach 10 m und B7 nach 20 m Fließstrecke)	54
<u>Abb. 24:</u> Feldversuch D11: Durchgangskurven von Chlorid und dem Referenztracer Uranin (B8 nach 10 m Fließstrecke)	54

	Seite
<u>Abb. 25:</u> Säulenversuch S4: Durchgangskurven von Nitrat und dem Referenztracer Uranin	57
<u>Abb. 26:</u> Säulenversuch S5: Durchgangskurven von Nitrat und dem Referenztracer Uranin	57
<u>Abb. 27:</u> Säulenversuch S6: Durchgangskurven von Nitrat und dem Referenztracer Uranin	58
<u>Abb. 28:</u> Feldversuch D4: Durchgangskurven von Nitrat und dem Referenztracer Uranin (B8 nach 10 m und B7 nach 20 m Fließstrecke)	58
<u>Abb. 29:</u> Feldversuch D6: Durchgangskurven von Nitrat und dem Referenztracer Uranin (B8 nach 10 m und B7 nach 20 m Fließstrecke)	59
<u>Abb. 30:</u> Feldversuch D14: Durchgangskurven von Nitrat und dem Referenztracer Uranin (B8 nach 10 m und B7 nach 20 m Fließstrecke)	59
<u>Abb. 31:</u> Säulenversuch S7: Durchgangskurven von Sulfat und dem Referenztracer Uranin	62
<u>Abb. 32:</u> Säulenversuch S9: Durchgangskurven von Sulfat und dem Referenztracer Uranin	63
<u>Abb. 33:</u> Feldversuch D3: Durchgangskurven von Sulfat und dem Referenztracer Uranin (B8 nach 10 m und B7 nach 20 m Fließstrecke)	63
<u>Abb. 34:</u> Feldversuch D7: Durchgangskurven von Sulfat und dem Referenztracer Uranin (B8 nach 10 m und B7 nach 20 m Fließstrecke)	64
<u>Abb. 35:</u> Feldversuch D13: Durchgangskurven von Sulfat und dem Referenztracer Uranin (B8 nach 10 m und B7 nach 20 m Fließstrecke)	64
<u>Abb. 36:</u> Batch-Versuch: Sorption Phosphat (Punkte durch Hilfslinien verbunden; Ba8 = Kontroll-Ansatz ohne Sediment bei mittleren Anfangskonzentrationen)	69
<u>Abb. 37:</u> Säulenversuch S20: Durchgangskurven von Phosphat und dem Referenztracer Uranin	69
<u>Abb. 38:</u> Säulenversuch S21: Durchgangskurven von Phosphat und dem Referenztracer Uranin	70
<u>Abb. 39:</u> Feldversuch D16: Durchgangskurven von Phosphat und dem Referenztracer Uranin (B8 nach 10 m Fließstrecke)	70

	Seite
<u>Abb. 40:</u> Feldversuch D17: Durchgangskurven von Phosphat und dem Referenztracer Uranin (B8 nach 10 m Fließstrecke)	71
<u>Abb. 41:</u> Feldversuch D17: Durchgangskurven von Phosphat und dem Referenztracer Uranin (B7 nach 20 m Fließstrecke)	71
<u>Abb. 42:</u> Batch-Versuch: Sorption Fluorid (Punkte durch Hilfslinien verbunden; Ba8 = Kontroll-Ansatz ohne Sediment bei mittlerer Anfangskonzentration)	75
<u>Abb. 43:</u> Säulenversuch S22 und S23: Durchgangskurven von Fluorid und dem Referenztracer Uranin	75
<u>Abb. 44:</u> Feldversuch D15 und D18: Durchgangskurven von Fluorid und dem Referenztracer Uranin (B8 nach 10 m Fließstrecke)	76
<u>Abb. 45:</u> Feldversuch D15 und D18: Durchgangskurven von Fluorid und dem Referenztracer Uranin (B7 nach 20 m Fließstrecke)	76
<u>Abb. 46:</u> Feldversuch D8: Durchgangskurven von Kalium und dem Referenztracer Uranin (B8 nach 10 m Fließstrecke)	78
<u>Abb. 47:</u> Feldversuch D17: Durchgangskurven von Kalium und dem Referenztracer Uranin (B8 nach 10 m Fließstrecke)	79
<u>Abb. 48:</u> Feldversuch D17: Durchgangskurven von Kalium und dem Referenztracer Uranin (B7 nach 20 m Fließstrecke)	79
<u>Abb. 49:</u> Säulenversuch S10: Durchgangskurven von Arsen und dem Referenztracer Uranin	82
<u>Abb. 50:</u> Feldversuch D1: Durchgangskurven von Arsen und dem Referenztracer Uranin (B8 nach 10 m und B7 nach 20 m Fließstrecke)	83
<u>Abb. 51:</u> Feldversuch D12: Durchgangskurven von Arsen und dem Referenztracer Uranin (B8 nach 10 m Fließstrecke)	83
<u>Abb. 52:</u> Adsorption von Cadmium an Calciumcarbonatoberflächen (nach FULLER & DAVIS 1987)	89
<u>Abb. 53:</u> Batch-Versuch: Sorption Cadmium (Punkte durch Hilfslinien verbunden; Ba8 = Kontroll-Ansatz ohne Sediment bei mittlerer Anfangskonzentration)	91

	Seite
<u>Abb. 54:</u> Säulenversuch S24: Durchgangskurven von Cadmium und dem Referenztracer Uranin	92
<u>Abb. 55:</u> Feldversuch D1 und D11: Durchgangskurven von Cadmium (B8 nach 10 m und B7 nach 20 m Fließstrecke)	92
<u>Abb. 56:</u> Batch-Versuch: Sorption Blei (Punkte durch Hilfslinien verbunden; Ba8 = Kontroll-Ansatz ohne Sediment bei mittlerer Anfangskonzentration)	97
<u>Abb. 57:</u> Säulenversuch S18 und S19: Durchgangskurven von Blei und dem Referenztracer Uranin	97
<u>Abb. 58:</u> Feldversuch D1: Durchgangskurven von Blei (B8 nach 10 m und B7 nach 20 m Fließstrecke)	98
<u>Abb. 59:</u> Feldversuch D9: Durchgangskurven von Blei (B8 nach 10 m und B7 nach 20 m Fließstrecke)	98
<u>Abb. 60:</u> Batch-Versuch: Sorption Quecksilber (Punkte durch Hilfslinien verbunden; Ba8 = Kontroll-Ansatz ohne Sediment bei mittlerer Anfangskonzentration)	103
<u>Abb. 61:</u> Säulenversuch S13: Durchgangskurven von Quecksilber und dem Referenztracer Uranin	103
<u>Abb. 62:</u> Feldversuch D1: Durchgangskurven von Quecksilber und dem Referenztracer Uranin (B8 nach 10 m Fließstrecke)	104
<u>Abb. 63:</u> Feldversuch D1: Durchgangskurven von Quecksilber und dem Referenztracer Uranin (B7 nach 20 m Fließstrecke)	104
<u>Abb. 64:</u> Feldversuch D10: Durchgangskurven von Quecksilber und dem Referenztracer Uranin (B8 nach 10 m Fließstrecke)	105
<u>Abb. 65:</u> Batch-Versuch: Sorption Uranin (Punkte durch Hilfslinien verbunden; BaK1 bis BaK6 sind Kontroll-Ansätze ohne Sediment)	109
<u>Abb. 66:</u> Cadmium-Remobilisierung durch Natriumchlorid (10 m Fließstrecke; Konzentration nach Abzug des Untergrundes gegen das Maximum des dargestellten Tracerdurchgangs normiert)	113
<u>Abb. 67:</u> Cadmium-Remobilisierung durch Natriumsulfat (10 m Fließstrecke; Konzentration nach Abzug des Untergrundes gegen das Maximum des dargestellten Tracerdurchgangs normiert)	113

	Seite
<u>Abb. 68:</u> Quecksilber-Remobilisierung durch Natriumchlorid (10 m Fließstrecke; Konzentration nach Abzug des Untergrundes gegen das Maximum des dargestellten Tracerdurchgangs normiert)	114
<u>Abb. 69:</u> Blei-Remobilisierung durch Kaliumfluorid (10 m Fließstrecke; Konzentration nach Abzug des Untergrundes gegen das Maximum des dargestellten Tracerdurchgangs normiert)	114
<u>Abb. 70:</u> Dispersivitäten konservativer Tracer in der Säule und im quartären Grundwasserleiter in Dornach. Die Ausgleichsgerade gibt die mittlere Zunahme der Dispersivität wieder	119
<u>Abb. 71:</u> Stoffspezifische Dispersivitäten reaktiver Tracer in der Säule und im quartären Grundwasserleiter in Dornach bei verschieden langen Fließstrecken. Die Ausgleichsgerade gibt die mittlere Zunahme der stoffspezifischen Dispersivität wieder. a) Phosphat, b) Fluorid, c) Kalium, d) Arsen, e) Cadmium und f) Quecksilber	120

II	<u>Verzeichnis der Tabellen</u>	Seite
<u>Tab. 1:</u>	Auswahl an Anionen und Kationen, ihre Grenzwerte nach der Trinkwasserverordnung (1986) und ihre Konzentration im Infiltrat, berechnet für den konservativen Fall nach Depositionsdaten aus THORMANN (1986)	2
<u>Tab. 2:</u>	Die verwendeten Markierungsstoffe, ihre Nachweisgrenzen, die bei der Markierung eingesetzten chemischen Verbindungen und deren Löslichkeiten im dest. Wasser. Der Tracernachweis erfolgte durch: 1) flammenlose AAS 2) Emmissionsspektrometer (ICP) 3) Ionen-Chromatographie 4) Fluoreszenzspektrometer	5
<u>Tab. 3:</u>	Übersicht über durchgeführte Geländeversuche	13
<u>Tab. 4:</u>	Beschaffenheit des Grundwassers Dornach (Mittelwerte)	15
<u>Tab. 5:</u>	Beschaffenheit des entlüfteten Laborwassers	19
<u>Tab. 6:</u>	Übersicht über durchgeführte Säulenversuche	20
<u>Tab. 7:</u>	Übersicht über durchgeführte Batch-Versuche (Versuche Ba7: ohne Tracerzusatz, Ba8: ohne Sediment; UR = Uranin: Versuche BaK1-6: ohne Sediment, BaK7,8: ohne Tracerzusatz)	24
<u>Tab. 8:</u>	Einfluß physikalischer, hydraulischer und geochemischer Parameter auf die Durchgangskurven konservativer und nicht-konservativer Tracer (Auswertung mit dem Dispersionsmodell); ↑ Erhöhung, ↓ Verringerung, ↔ keine Beeinflussung, () Beeinflussung möglich	35
<u>Tab. 9:</u>	Löslichkeitsprodukte von Verbindungen eingesetzter Tracer (Quelle: FREIER 1976)	38
<u>Tab. 10:</u>	Löslichkeiten der verwendeten Markierungsstoffe im Grundwasser Dornach und im entlüfteten Wasser, berechnet mit Phreege (PARKHUST et al. 1982) und Wateq4F (BALL et al. 1987); * geschätzt nach LECKIE & JAMES (1974)	39
<u>Tab. 11:</u>	Löslichkeiten von Blei und Cadmium in Abhängigkeit von erhöhten Salzkonzentrationen im Grundwasser Dornach und im entlüfteten Wasser, berechnet mit Phreege (PARKHUST et al. 1982) und Wateq4F (BALL et al. 1987)	40

	Seite
<u>Tab. 12:</u> Speziesverteilung der Markierungsstoffe im Grundwasser Dornach und im entlüfteten Wasser, berechnet mit Phreeq (PARKHUST et al.1982) und Wateq4F (BALL et al. 1987), * geschätzt nach LECKIE & JAMES (1974)	41
<u>Tab. 13:</u> Markierungsergebnisse von Chlorid und dem Referenztracer Uranin in fluvioglazialen Kiesen. x = Fließstrecke, C_0 = Anfangskonzentration, D/v = Dispersivität, $(D/v)^*$ = stoffspezifische Dispersivität, t_0 = mittlere Aufenthaltszeit des Wassers, t_t = mittlere Aufenthaltszeit des chemischen Tracers, R_t = Retardationsfaktor, W = Wiedererhaltsrate, S = Säulenversuch, D = Geländeversuch, UR = Uranin	49
<u>Tab. 14:</u> Markierungsergebnisse von Nitrat und dem Referenztracer Uranin in fluvioglazialen Kiesen	55
<u>Tab. 15:</u> Markierungsergebnisse von Sulfat und dem Referenztracer Uranin in fluvioglazialen Kiesen	60
<u>Tab. 16:</u> Markierungsergebnisse von Phosphat und dem Referenztracer Uranin in fluvioglazialen Kiesen	65
<u>Tab. 17:</u> Ergebnisse von Batch-Sorptions-Versuchen mit Phosphat (C_0 = Anfangskonzentration, R_s = Sorptionskoeffizient im Gleichgewicht, $R_s(t)$ = entsprechender Koeffizient nach Zeit t)	66
<u>Tab. 18:</u> Markierungsergebnisse von Fluorid und dem Referenztracer Uranin in fluvioglazialen Kiesen	72
<u>Tab. 19:</u> Ergebnisse von Batch-Sorptions-Versuchen mit Fluorid (C_0 = Anfangskonzentration, R_s = Sorptionskoeffizient im Gleichgewicht, $R_s(t)$ = entsprechender Koeffizient nach Zeit t)	73
<u>Tab. 20:</u> Markierungsergebnisse von Kalium und dem Referenztracer Uranin in fluvioglazialen Kiesen	77
<u>Tab. 21:</u> Markierungsergebnisse von Arsen und dem Referenztracer Uranin in fluvioglazialen Kiesen (Abkürzungen s. Tab. 13)	80
<u>Tab. 22:</u> Markierungsergebnisse von Cadmium und dem Referenztracer Uranin in fluvioglazialen Kiesen.	84
<u>Tab. 23:</u> Ergebnisse von Batch-Sorptions-Versuchen mit Cadmium (C_0 = Anfangskonzentration, R_s = Sorptionskoeffizient im Gleichgewicht, $R_s(t)$ = entsprechender Koeffizient nach Zeit t)	88

	Seite
<u>Tab. 24:</u> Markierungsergebnisse von Blei und dem Referenztracer Uranin in fluvioglazialen Kiesen. Anpassung a) gilt für den vorderen Teil der Durchgangskurve, Anpassung b) für den hinteren Teil	93
<u>Tab. 25:</u> Ergebnisse von Batch-Sorptions-Versuchen mit Blei (C_0 = Anfangskonzentration, R_s = Sorptionskoeffizient im Gleichgewicht, $R_s(t)$ = entsprechender Koeffizient nach Zeit t)	96
<u>Tab. 26:</u> Markierungsergebnisse von Quecksilber und dem Referenztracer Uranin in fluvioglazialen Kiesen	99
<u>Tab. 27:</u> Ergebnisse von Batch-Sorptions-Versuchen mit Quecksilber (C_0 = Anfangskonzentration, R_s = Sorptionskoeffizient im Gleichgewicht, $R_s(t)$ = entsprechender Koeffizient nach Zeit t)	101
<u>Tab. 28:</u> Ergebnisse von Batch-Sorptions-Versuchen mit Uranin (C_0 = Anfangskonzentration, R_s = Sorptionskoeffizient im Gleichgewicht, $R_s(t)$ = entsprechender Koeffizient nach Zeit t)	108
<u>Tab. 29:</u> Vergleich der aus Sorptionskoeffizienten (R_s , für $R_s = K_d$) nach Gleichung (21) berechneten Retardationsfaktoren ($R_t(R_s) = 1 + \gamma/n * K_d$ für $\gamma = 2,2 \text{ g/cm}^3$ und $n = 0,2$) mit den in Geländeversuchen ermittelten Retardationsfaktoren ($R_t = t_t/t_0$); C_{max} = maximale Konzentration nach 10 m Fließstrecke	125

III Vorwort

Mein herzlicher Dank gilt Herrn Prof. Dr. K.-P. Seiler, der mir das Thema für diese Arbeit überlassen hat und mich durch mannigfache Anregungen, Diskussionen und Hilfestellungen tatkräftig unterstützte.

Herrn Dr. P. Maloszewski danke ich für die Unterstützung bei der Anwendung von Grundwassermodellen zur Auswertung von Markierungsversuchen. Danken möchte ich auch Herrn H. Behrens für seine Unterstützung bei der Anwendung von Fluoreszenztracern, Herrn Priv.-Doz. Dr. P. Schramel sowie dessen Mitarbeitern (GSF-Institut für Ökologische Chemie) für Spurenelementanalysen, Frau H. Hartmann (Bayer. L.-Amt f. Wasserwirtschaft) für elektronenmikroskopische Aufnahmen, Herrn Prof. Dr. F. H. Frimmel (Institut für Wasserchemie, Univ. Karlsruhe) für chemische Gesamtanalysen, Herrn Dr. B. Merkel und Herrn M. Hofmann (Lehrstuhl für Hydrogeologie und Hydrochemie, TU München) für ihre Hilfe bei der Anwendung geochemischer Modelle.

Mein Dank gilt auch dem Leiter des GSF-Instituts für Hydrologie, Prof. Dr. P. Fritz und dem früheren Leiter, Prof. Dr. H. Moser sowie den Mitarbeitern des Instituts, insbesondere D. Klotz, H. Lang, V. Müller, A. Schmeller, M. Stöckl, G. Teichmann, M. Wolf, Dr. C. Wolfrum, für alle mir zuteil gewordene Unterstützung.

Für die Übernahme des zweiten Referats danke ich meinem früheren Lehrer Prof. Dr. W.-D. Grimm (Univ. München).

Der Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung (GSF) danke ich für die finanzielle Unterstützung bei dieser Arbeit.

1. Einleitung

Durch den steigenden Bedarf an Trinkwasser kommt es zu einer immer intensiveren Nutzung der Grundwasserreserven. Gleichzeitig steigt mit der zunehmenden Raumnutzung die Gefahr einer Verunreinigung des Grundwassers durch schädliche Substanzen. In quartären Kiesen, die als Trinkwasserreservoir sind, ist das Grundwasser wegen ihrer

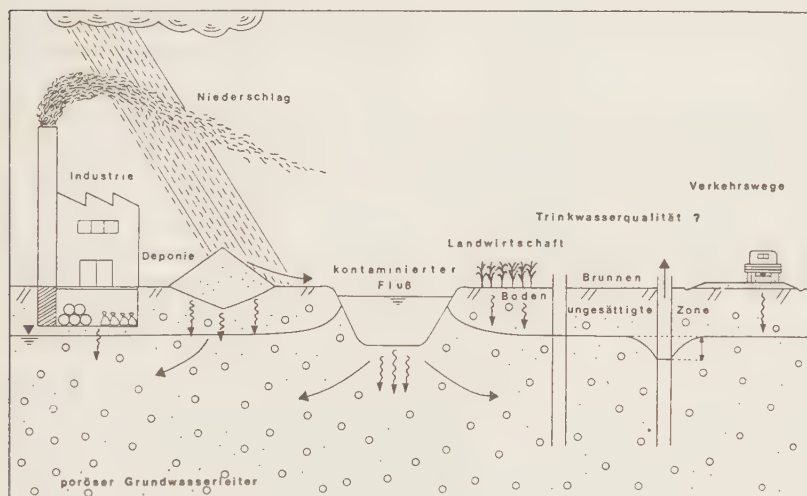


Abb. 1: Szenario des Schadstoffeintrags in das Grundwasser

guten Durchlässigkeit, einem oft geringen Flurabstand der Grundwasseroberfläche und einer häufig fehlenden Deckschicht gegenüber Verunreinigungen besonders gefährdet. Um Folgen für Vorfluter und Trinkwasserversorgungen bei flächenhaftem Eintrag von Schadstoffen, bei Leckagen oder Unfällen (s. Abb. 1) abschätzen zu können, ist die Kenntnis der Grundwasserströmung und des Ausbreitungsverhaltens der kontaminierenden Stoffe auf dem Sicker- und Grundwasserpfad erforderlich.

Zu dem genannten Problembereich wurden zahlreiche Laborexperimente durchgeführt. Allerdings finden sich wenig experimentelle Untersuchungen unter Geländebedingungen.

Das Ausbreitungsverhalten von Substanzen im Grundwasser wird durch den Grundwasserfluß, durch Wechselwirkungen mit dem Grundwasserleiter sowie durch die chemische Zusammensetzung des Grundwassers bestimmt (Abb. 2). Zur Verdeutlichung der Wirksamkeit von Wechselwirkungen bestimmter Wasserinhaltsstoffe mit einem porösen Medium soll folgendes Beispiel dienen: Unter der Annahme einer durchschnittlichen Grundwasserneubildung von 100 mm/a in der Bundesrepublik Deutschland ergeben sich z. B. aus den mittleren Depositionswerten von THORMANN (1986) maximale Konzentrationen im Infiltrat, die für die meisten Substanzen z. T. erheblich über den Grenzwerten für Trinkwasser liegen (Tab. 1). Tatsächlich finden sich jedoch im allgemeinen deutlich niedrigere Konzentrationen der aufgeführten Stoffe im Grund- und Sickerwasser, so

Markierungsstoff		Grenzwert im Trink- wasser (nach TrinkwV 1986) [mg/l]	max. Konzentra- tion im Infiltrat [mg/l]
Arsen	As	0,04	0,004
Blei	Pb	0,04	0,183
Cadmium	Cd	0,005	0,009
Quecksilber	Hg	0,001	0,007
Kalium	K ⁺	12	n.b.
Nitrat	NO ₃ ⁻	50	1062
Sulfat	SO ₄ ⁻	140	120
Chlorid	Cl ⁻	-	n.b.
Phosphat	PO ₄ ⁻	-	-
Fluorid	F ⁻	1,5	n.b.

Tab. 1: Auswahl an Anionen und Kationen, ihre Grenzwerte nach der Trinkwasserverordnung (1986) und ihre Konzentration im Infiltrat, berechnet für den konservativen Fall nach Depositionsdaten aus THORMANN (1986)

daß ein erhebliches Rückhaltevermögen des Bodens und des Gesteins vorliegen muß, wodurch das Grundwasser vor Beeinträchtigungen durch Schadstoffe bis zu einem gewissen Grad geschützt wird.

Zur Ermittlung des Transportverhaltens im Grundwasser wurden folgende 10 Stoffe ausgewählt, deren Vorkommen im Grundwasser entweder durch ihre Toxizität in bereits kleinen Mengen oder in Zusammenhang mit der Düngung landwirtschaftlicher Flächen bzw. der Auswaschung primärer oder sekundärer Vorkommen von besonderem Interesse ist.

Arsen:	toxische Wirkung; Verwendung z. B. in Pestiziden
Blei:	toxische Wirkung; Verwendung z. B. in Kraftstoffen, Farben, Akkumulatoren
Cadmium:	toxische Wirkung; Verwendung z. B. in der Galvanotechnik, in Farben und Batterien
Quecksilber:	toxische Wirkung; Verwendung z. B. in Farben, Saatbeizmitteln und Batterien
Kalium:	im Grundwasser als unschädlich angesehen; Verwendung als Düngemittel
Nitrat:	gesundheitsgefährdende Wirkung; Verwendung als Düngemittel
Sulfat:	in hohen Konzentrationen betonaggressiv; Vorkommen u. a. in Deponien
Chlorid:	Verwendung als Tausalz und in chloridhaltigen Düngemitteln
Phosphat:	eutrophierend in Oberflächengewässern; Verwendung z. B. in Wasch- und Düngemitteln
Fluorid:	im allgemeinen geringes Vorkommen im Grundwasser

Alle genannten Stoffe kommen - neben den oben aufgeführten Quellen - sowohl geogen, als auch in Klärschlämmen sowie in Abraum oder Mülldeponien vor und können über trockene oder feuchte Deposition in den Untergrund eingetragen werden.

Die ausgewählten Schadstoffe wurden als Markierungsstoffe im Grundwasser des Versuchsfeldes Dornach sowie in einer Durchlaufsäule und z. T. in Batch-Versuchen im Labor eingesetzt. Bei den Untersuchungen im Gelände und in der Durchlaufsäule wurde der Fluoreszenzfarbstoff Uranin zeitgleich als konservativer Vergleichstracer verwendet. Das Ausbreitungsverhalten des jeweiligen chemischen Tracers konnte so unter den gegebenen chemischen, physikalischen, biologischen und hydraulischen Randbedingungen auf dem Versuchsfeld Dornach und in der Säule erfaßt werden.

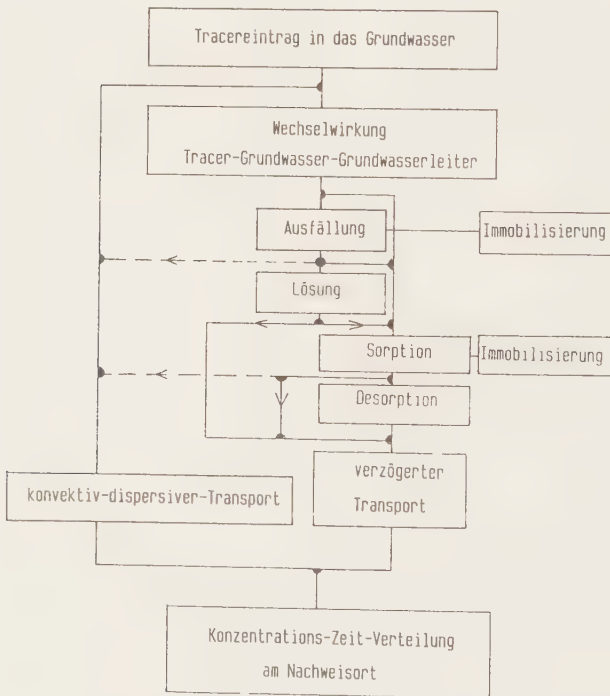


Abb. 2: Flußdiagramm: mögliche Prozesse beim Tracertransport im Grundwasser (ohne den Einfluß von Komplexbildung oder verzögertem Gleichgewicht)

Für die meisten Stoffe wurden zwei bis drei Geländeversuche mit jeweils unterschiedlicher Eingabekonzentration durchgeführt. Die Eingabekonzentrationen der Tracer richteten sich nach der zu erwartenden Verdünnung, der Nachweisgrenze und der jeweiligen Untergrundbelastung (s. Tab. 2 und Tab. 3). Bei den Markierungen wurden gut wasserlösliche Tracerverbindungen eingesetzt (Tab. 2).

Markierungs- stoff	Nachweis- grenze ($\mu\text{g/l}$)	eingesetzte Verbindung	Löslichkeit in dest. Wasser [g/l]
As	2	1)	As_2O_3 18
Pb	0,5	1)	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 345
Cd	0,1	1)	$\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 630
Hg	0,2	1)	HgCl_2 62
K^+	50	2)	KCl 255
NO_3^-	50	3)	NaNO_3 464
SO_4^{2-}	80	3)	Na_2SO_4 162
Cl^-	10	3)	NaCl/KCl 265/255
PO_4^{3-}	20	3)	K_2HPO_4 615
F^-	50	3)	KF 483
Uranin	$2 \cdot 10^{-3}$	4)	> 200

Tab. 2: Die verwendeten Markierungsstoffe, ihre Nachweisgrenzen, die bei der Markierung eingesetzten chemischen Verbindungen und deren Löslichkeiten im dest. Wasser. Der Tracernachweis erfolgte durch:

- 1) flammenlose AAS
- 2) Emissionsspektrometer (ICP)
- 3) Ionen-Chromatographie
- 4) Fluoreszenzspektrometer

Insgesamt wurden 19 Geländeversuche, 24 Säulenversuche und 24 Batchversuche zur Beurteilung der Mobilität der 10 eingesetzten Tracer im Grundwasser und im entlüfteten Laborwasser durchgeführt.

2. Geländeversuche

Das Versuchsfeld befindet sich bei Dornach im nördlichen Teil der Münchener Schotterebene, 9 km nordöstlich von München, auf einer Höhe von 515 m ü.NN (Abb. 3).

Hier wurden in früheren Jahren intensive Untersuchungen zur hydrodynamischen Dispersion konservativer Tracer und zum Transportverhalten von Bakterien im Grundwasser quartärer Kiese durchgeführt (SEILER 1975, SEILER 1979, KLOTZ et al. 1980, BEHRENS & SEILER 1980, ALEXANDER & SEILER 1983).



Abb. 3: Skizze zur Geologie der Münchener Schotterebene und zur Lage des Versuchsfeldes Dornach (vereinfacht nach der Geol. Karte von Bayern 1 : 500 000, Bayer. Geol. L.-Amt 1981)

In Dornach lagern auf den tonig-sandigen Sedimenten des Tertiärs (Obere Süßwassermolasse) insgesamt 13,8 m mächtige, fluvioglaziale bis glazifluviatile Kiese, die während des Pleistozäns großflächig von südlich gelegenen Vorlandgletschern mit Gesteinsmaterial vor allem aus den nördlichen Kalkalpen geschüttet wurden. In einer Teufe von 13,8 m bis 6,5 m wurden Hochterrassenschotter, zwischen 6,5 m und der Geländeoberkante Niederterrassenschotter nachgewiesen. Ein Roterdebodenhorizont, der sich in lückenhafter Verbreitung zwischen Hoch- und Niederterrasse befindet, zeugt von zwischeneiszeitlicher Bodenbildung auf der Hochterrasse. Eine Unterscheidung der verschieden alten Ablagerungen aufgrund petrographischer oder sedimentologischer Merkmale ist nicht möglich (SEILER 1975).

Durch verschiedenartige Untersuchungsmethoden (Pumpversuche, Point-Dilution-Methode, Siebanalysen und Permeameter-Versuche) konnte eine weitgehende Homogenität des Grundwasserleiters hinsichtlich seines hydraulischen Verhaltens festgestellt werden (SEILER 1975).

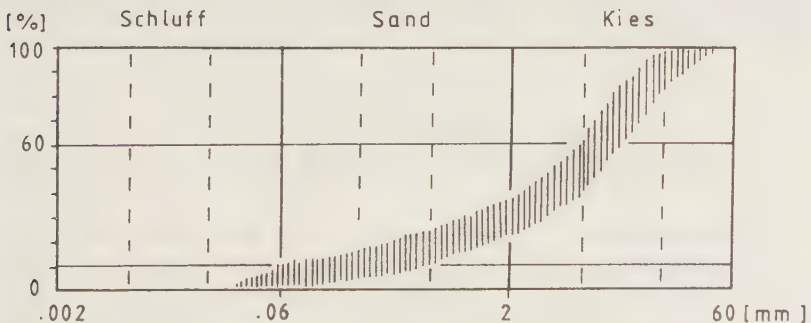


Abb. 4: Kornsummenband der fluvioglazialen Kiese aus Dornach bei München (Zahl der Einzelanalysen 110; nach SEILER 1975)

Die Kornverteilungen von 110 Kiesproben aus Dornach, entnommen aus verschiedenen Bohrungen und Teufen, gibt das für fluvioglaziale Kiese des bayerischen Voralpenlandes typische Kornsummenband mit hohem Ungleichförmigkeitsgrad wieder (Abb. 4).

Der Rundungsgrad der Gerölle ist in der Kies- bis Mittelsandfraktion gut, in Kornfraktionen $< 0,125$ mm Durchmesser (Abb. 5) ist er durch stärker hervortretende Kristallstrukturen infolge des Schwebstofftransportes mittelmäßig bis schlecht (RUSSEL & TAYLOR, 1937 und PETTIJOHN, 1975). Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigen eine erhebliche Rauigkeit der Kornoberflächen, verursacht durch anhaftendes Feinkorn.

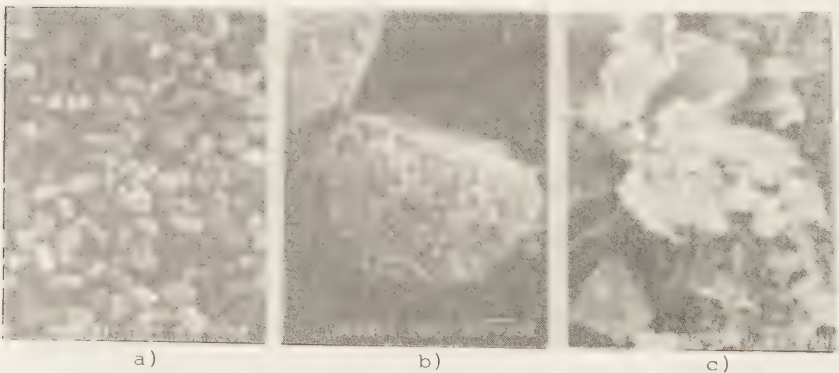


Abb. 5: Elektronenmikroskopische Aufnahmen: Feinsandfraktion des fluvioglazialen Kienes aus Dornach (Vergrößerung: a) 50-fach b) 500-fach c) 2600-fach)

Die petrographische Zusammensetzung des Filtermaterials über die gesamte Mächtigkeit der quartären Ablagerungen in Dornach wurde durch Auszählen der Gerölle in der Kiesfraktion ermittelt (qualitative Geröllanalyse: SEILER, unveröffentlichte Unterlagen). Die chemischen Charakteristika (Kationenzusammensetzung) wurden mit Hilfe eines Sedimentaufschlusses der Kornfraktion kleiner 2 mm ermittelt.

Das Sediment hat folgende petrographische und chemische Charakteristika:

Petrographie (Kornfraktion > 2 mm):

Calcit und Dolomit	97,9	[Gew. %]
Quarz und Hornstein	0,5	"
Kristallin	0,1	"
Sandstein	1,5	"

chemische Charakteristika (Kornfraktion < 2 mm):

Calcium	33,7	[Gew. %]
Magnesium	3,4	"
Aluminium	0,33	"
Eisen (total)	0,33	"
Blei	$7 \cdot 10^{-4}$	"
Arsen	$2 \cdot 10^{-4}$	"
Cadmium	$3 \cdot 10^{-5}$	"
Quecksilber	$1 \cdot 10^{-5}$	"

Die geringen Gehalte an geogenen Schwermetallen im fluvio-glazialen Kies aus Dornach sind ohne Einfluß auf die durchgeführten Versuche. Durch Röntgen-Diffraktometrie wurde auch die Zusammensetzung der Sedimentfraktion < 1 mm untersucht. Die Hauptbestandteile im Feinkorn waren ebenfalls Calcit und Dolomit, daneben Quarz. Außerdem konnten die Tonminerale Illit und Chlorit nachgewiesen werden.

Im Bereich des Versuchsfeldes Dornach ist das Grundwasser ungespannt und strömt in nördliche Richtung. Die tonig-sandigen Sedimente der Oberen Süßwassermolasse bilden seine Sohle (Abb. 6). Der Flurabstand des Grundwassers beträgt im Jahresmittel ca. 3 m, kann sich in trockenen Jahren jedoch auf 6 m vergrößern.

Acht Bohrbrunnen sind auf dem Versuchsfeld Dornach halbkreisförmig angeordnet (Abb. 7). Die Nachweisbrunnen B8 und B7 liegen im Abstrom vom Eingabebrunnen B1. Die Brunnen sind durchgehend verfiltert und reichen bis zur Tertiäroberkante (s. schematisches Profil Abb. 6).

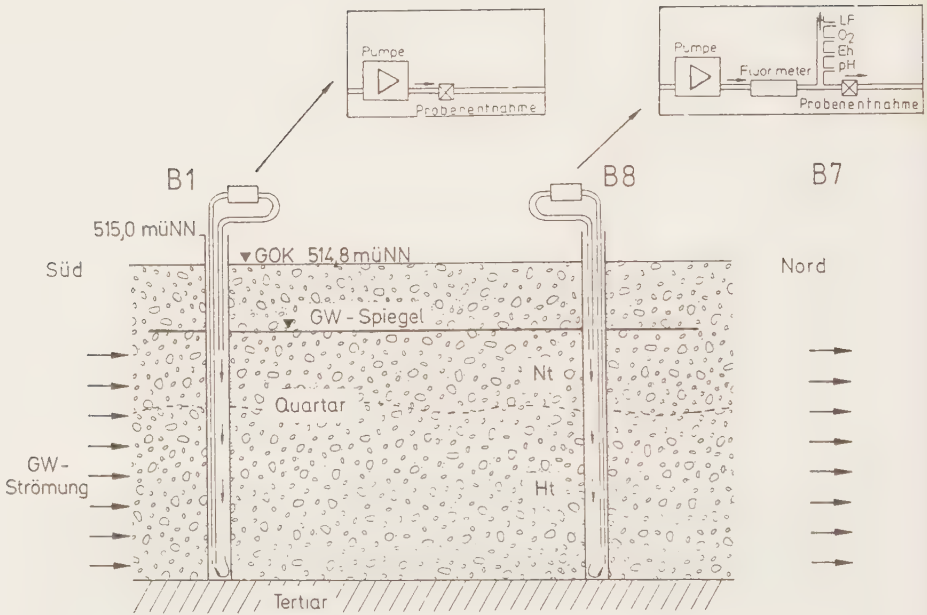


Abb. 6: Schematisches Profil durch das Versuchsfeld Dornach in N - S Richtung; (Nt = Niederterrassenschotter, Ht = Hochterrassenschotter, GW = Grundwasser, GOK = Geländeoberkante, gestrichelt = Roterdebodenhorizont)



Abb. 7: Anordnung der Versuchsbrunnen auf dem Versuchsfeld Dornach bei München (aus SEILER 1975)

Folgende mittlere hydraulische Parameter des Versuchsfeldes Dornach wurden ermittelt. Sie können auch für andere fluviale bis fluvioglaziale Grundwasserleiter als typisch angesehen werden.

totale Porosität	$n = 25 \% \text{ bis } 30 \%$
effektive Porosität	$n_{\text{eff}} = 10 \% \text{ bis } 12 \%$
Durchlässigkeit	$k_f = 4,6 \cdot 10^{-3} \text{ m/s}$
dominierende Abstandsgeschwindigkeit (Zeitpunkt der max. Konz.)	$v_{\text{dom}} = 18 \text{ bis } 55 \text{ m/d}$
mittlere Abstandsgeschwindigkeit	$v = 15 \text{ bis } 45 \text{ m/d}$
maximale Abstandsgeschwindigkeit	$v_{\text{max}} = 40 \text{ bis } 150 \text{ m/d}$
Dispersivität konservativer Tracer	$\alpha_x = 0,7 \text{ m bis } 1,1 \text{ m}$

Bei Grundwasserentnahme zeigte sich, daß geologische Grenzflächen als unterirdische Drainage wirken können; die Fließrichtungen im Grundwasserkörper werden dann zu den Grenzflächen hin ausgelenkt (SEILER 1975). Im ungestörten Zustand (ohne Grundwasserentnahme) treten diese Grenzflächen hydraulisch jedoch kaum in Erscheinung.

Bei den Markierungsversuchen wurden auch die Brunnen B5, B6 und B12 auf die verwendeten Tracer hin untersucht, ein Tracernachweis konnte jedoch zu keiner Zeit erbracht werden, weil die seitliche Ausbreitung der Markierungsstoffe auf dem Versuchsfeld sehr gering ist (SEILER 1985).

Die geringe seitliche Tracerausbreitung wird auch durch Markierungen in neu geschlagenen Pegeln bestätigt. Es wurden auf dem Versuchsfeld Dornach mehrere Versuche unternommen, eine neue Markierungsstrecke von 5 m Länge einzurichten. Dazu wurden mehrere Eingabepegel bis 9 m Tiefe geschlagen. Bei den Tracerversuchen in jedem dieser neuen Eingabepegel war die Ausbreitungsfahne jedoch so schmal, daß nur bei kontinuierlicher Wasserentnahme aus einem der Nachweispegel ein Tracernachweis möglich war. Da das Ergebnis von Markierungsver-

suchen auf kurzen Versuchsstrecken bei Grundwasserentnahme sehr stark von den Entnahmebedingungen abhängt, mußte dieser Versuch aufgegeben werden.

2.1. Versuchsdurchführung

Alle angesetzten Markierungsversuche im Gelände wurden ohne den Einfluß einer Grundwasserentnahme und unter der Randbedingung eines momentanen, linienhaften Tracereintrags ins Grundwasser durchgeführt.

Um bei der Tracereingabe im Eingabebrunnen B1 (Volumen $V = 22,2 \text{ l}$) eine gleichmäßige Konzentrationsverteilung über das gesamte Profil des Grundwasserleiters zu gewährleisten, wurde das Grundwasser im Eingabebrunnen umgewälzt (Abb. 6). So konnte auch ein Absinken der Tracerlösung bei der Eingabe weitgehend ausgeschlossen werden. Der jeweilige chemische Tracer wurde gemeinsam mit dem konservativen Tracer gelöst und in den Eingabebrunnen geimpft. Ausnahmen davon sind die Versuche D3 und D4 (Tab. 3); hier wurde kein konservativer Referenztracer geimpft. Bei diesen Versuchen herrschten jedoch gleiche Eingabebedingungen wie bei Versuch D2 (Tab. 3). Damit die hydrochemischen Randbedingungen gewahrt blieben, wurde als Lösungsmittel für die eingesetzten Tracerverbindungen Grundwasser verwendet. Wenn aber Ausfällungen zu erwarten waren, wurden die Tracer in destilliertem Wasser gelöst (Versuche mit Schwermetallen, mit Phosphat und Fluorid). Die Anfangskonzentration (Tab. 3) wurde auf das Volumen des Eingabebrunnens ($22,2 \text{ l}$) bezogen.

Eine Beeinflussung von Markierungsversuchen durch vorangegangene Versuche ist wegen der zeitlichen Abstände zwischen den einzelnen Versuchen (s. Tab. 3) und wegen der hohen Filtergeschwindigkeiten im Grundwasserkörper (ca. $4 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d}$), die ein rasches Auswaschen der meisten remobilisierungsfähigen Tracer gewährleisten, zu vernachlässigen.

Versuch Nr.	Impfzeit- punkt	Tracer	Anfangs- konzentr. C ₀ [g/l]
D1	24.07.86 je eine Stunde versetzt	UR As Cd Hg Pb	0,23 1,92 10,01 7,99 5,00
D2	07.10.86	UR Cl	0,11 158,5
D3	14.10.86	SO ₄	100,5
D4	21.10.86	NO ₃	327,0
D5	19.06.87	UR NO ₃	0,0048 85,0
D6	25.06.87	UR NO ₃	0,0048 82,1
D7	30.06.87	UR SO ₄	0,0048 36,2
D8	03.07.87	UR Cl K	0,0048 29,7 32,78
D9	09.07.87	UR Pb	0,0048 5,0
D10	15.07.87	UR Hg	0,0048 0,16
D11	22.07.87	UR Cd Cl	0,0048 10,0 6,31
D12	31.07.87	UR As	0,0048 0,021
D13	09.10.87	UR SO ₄	0,0048 202,3
D14	15.10.87	UR NO ₃	0,0048 442,6
D15	21.10.87	UR F	0,0048 44,5
D16	28.10.87	UR PO ₄	0,0048 59,10
D17	30.03.88	UR PO ₄ K	0,0048 162,3 135,5
D18	27.04.88	UR F	0,0048 110,4

Tab. 3: Übersicht über durchgeführte Geländeversuche

Die Anfangskonzentration C_0 im Eingabebrunnen wurde in Abhängigkeit von der Untergrundbelastung und der Nachweisgrenze so eingestellt, daß ein Tracerdurchgang noch bei 10^{-4} bis 10^{-6} -facher Verdünnung, der Verdünnung konservativer Tracer auf den Fließstrecken B1-B8 und B1-B7, noch deutlich nachweisbar war.

Die Probenentnahme für die zu untersuchenden Stoffe geschah punktförmig in 10 m und 20 m Entfernung vom Injektionsort (Brunnen B8 bzw. B7), wobei in den Nachweisbrunnen ebenfalls durch Kreislaufpumpen eine homogene Tracerverteilung gewährleistet war (Abb. 9). Die Tracerdurchgänge der einzelnen Schichten wurden somit summiert und über das ganze Profil gemittelt. Die chemischen Milieubedingungen wurden während aller Versuche kontinuierlich registriert (pH, eH, O_2) und erwiesen sich, wie auch die hydraulischen Randbedingungen, für die Dauer der Versuche als konstant. Elektrische Leitfähigkeit und Durchgang des konservativen Referenztracers wurden ebenfalls kontinuierlich registriert.

Die Probenentnahmen erfolgten jeweils getrennt für die Anionen- und die Schwermetallbestimmungen, letztere wurden im Volumenverhältnis 1:50 mit HNO_3 65 % (Merck suprapur) angesäuert, um Sorptionseffekte an Gefäßwandungen und chemische Reaktionen im Probenfläschchen zu verhindern.

Um eine mögliche Remobilisierung aufgrund wechselnder Lösungsinhalte im Grundwasser zu erfassen, wurden auch bei den Anionenversuchen die Schwermetallgehalte in den Nachweisbrunnen ermittelt.

In regelmäßigen Abständen wurde eine Gesamtanalyse des Grundwassers in mehreren Brunnen des Versuchsfeldes durchgeführt (Tab. 4). Das Grundwasser des Versuchsfeldes kann als Kalkschotterwasser (GERB 1958) angesprochen werden. Es wurden nur geringe Schwankungen in den Konzentrationen der Hauptinhaltsstoffe des Grundwassers in den verschiedenen Brunnen und

während des Versuchszeitraumes festgestellt. Erhöhte Chlorid- und Nitratkonzentrationen sowie eine schwankende Belastung

T	8,7	°C	SO ₄ ²⁻	20,0	mg/l
pH	7,38		NO ₃ ⁻	31,6	"
Eh	526	mV	NO ₂ ⁻	< 0,005	"
Lf	743	µS/cm	PO ₄ ³⁻	< 0,05	"
O ₂	6,9	mg/l	F ⁻	< 0,02	"
Ca ²⁺	99,8	"	Cd	< 0,0001	"
Mg ²⁺	25,1	"	Pb	0,0023	"
Na ⁺	17,4	"	As	< 0,002	"
K ⁺	1,86	"	Hg	0,0005	"
NH ₄ ⁺	< 0,01	"	DOC	0,45	"
Fe ^{2+,3+}	0,0019	"	A 254	0,014	nm/m
Mn ^{2+,3+}	0,0004	"	CHCl ₃	0,0002	mg/l
Al ³⁺	0,02	"	C ₂ HCl ₄	0,0012	"
HCO ₃ ⁻	360	"	C ₂ Cl ₄	0,0078	"
Cl ⁻	47,6	"	C ₂ H ₃ Cl ₃	0,0017	"

Tab. 4: Beschaffenheit des Grundwassers Dornach (Mittelwerte)

mit Blei zeigen die anthropogene Beeinflussung dieses Grundwassers.

Speziesverteilungen sowie chemische Reaktionen zwischen künstlich zugegebenen Tracern und den vorhandenen Wasserinhaltsstoffen wurden durch geochemische Berechnungen abgeschätzt (s. Kap. 5.4.).

Der Nachweis der Schwermetalle erfolgte im Labor mit Hilfe einer flammenlosen AAS, jener der übrigen Stoffe durch Ionen-Chromatographie, Emissions- (ICP) bzw. Fluoreszenzspektrometrie.

3. Laborversuche

3.1. Säulenversuche

Analog zu den Geländeversuchen wurden auch Versuche mit Durchflußsäulen und dem Filtermaterial Dornach-Kies durchgeführt. Das Filtermaterial ist sedimentologisch identisch mit dem Kies des Versuchsfeldes. Der in die Durchlaufssäule eingebaute Kies (Abb. 8) zeigte folgende Kenngrößen:

d_{10}	0,13 mm
d_{60}	6,0 mm
Ungleichförmigkeit U	46
Korndichte ρ	2,70 g/cm ³

Unter der Annahme einer kugeligen Kornform wurde die spezifische Oberfläche des Filtermaterials nach Gleichung (1) abgeschätzt.

$$O = \sum_{i=1}^n 4 \pi (r(i))^2 / G \quad (1)$$

O = spezifische Oberfläche, n = Kornanzahl, r(i) = Kornradius
G = Gewicht

spez. Oberfläche O $3,4 * 10^{-3} \text{ m}^2/\text{g}$
(O der Fraktion $\leq 2\text{mm}$: $11,7 * 10^{-3} \text{ m}^2/\text{g}$)

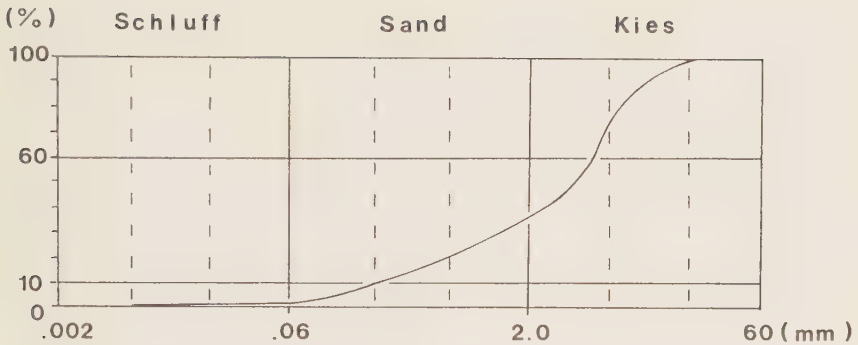


Abb. 8 Kornsummenkurve des im Säulenversuch verwendeten Kieses aus Dornach

Die hydraulischen Eigenschaften der Dornach-Kiese in der Säulenapparatur wurden bestimmt zu:

totale Porosität	$n = 17 \%$
effektive Porosität	$n_{\text{eff}} = 9 \%$
Durchlässigkeit	$k_f = 2,67 \cdot 10^{-3} \text{ m/s}$

Der Aufbau der Versuchseinrichtung (Abb. 9), die eine Versuchsdurchführung bei konstanten hydraulischen Bedingungen erlaubte, geschah wie folgt:

- Eine Beeinflussung des K_f -Wertes durch Luftblasen im Sedimentkörper wurde verhindert durch den Einbau des Filtermaterials im wassergesättigten Zustand und durch eine Durchströmung der Säule von unten nach oben. Während der Versuche wurde die Bildung von Luftblasen durch die Verwendung von entlüftetem Laborwasser als Transportmedium vermieden.
- Der Einbau des relativ ungleichförmigen Filtermaterials ($U = 46$) war, wie es auch bei der natürlichen Sedimentation der Fall ist, nicht vollständig homogen. Die Beimischung des strömenden Wassers erfolgte momentan mit 19

gleichmäßig in einer Ebene angeordneten Düsen im Sedimentkörper und somit gleichmäßig über den gesamten Durchflußquerschnitt. Die kontinuierliche Beobachtung und die Probenentnahme erfolgten nach 1,0 m Fließweg mittels 6 in einer Ebene angeordneten Drainagen aus PE-Schläuchen, über die ca. 90 % des die Säule durchströmenden Wassers abflossen. Weiter oben konnte an einem weiteren Säulenauslauf die restliche Wassermenge frei abfließen. Diese Versuchseinrichtung wurde gewählt, um den Druck in der Säule auch bei größeren Durchflußmengen möglichst gering zu halten. Mögliche Störungen durch Reaktionen zwischen Tracer und metallischen Säulenteilen oder durch eine bevorzugte Tracerausbreitung in bestimmten Säulenbereichen oder durch nicht repräsentative Probenentnahme wurden auf diese Weise verhindert.

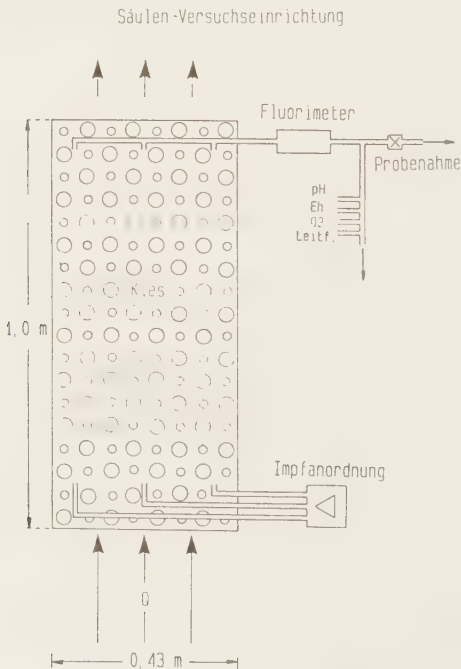


Abb. 9: Schematische Darstellung der Säulen-Versuchseinrichtung

Im Gegensatz zu den Geländeversuchen besteht in Säulenversuchen ein Wiedererhalt konservativer Tracer von 100 %. Zusätzlich ist die im Geländeversuch wirksame laterale Dispersivität wegen der Säulenbegrenzung und der flächigen Tracereingabe in die Säule vernachlässigbar. Als Markierungsstoffe (Tab. 6) wurden auch hier konservative Referenztracer (Uranin) und chemische Tracer (in verschiedenen Konzentrationen) gemeinsam verwendet. Die kontinuierliche Beobachtung von pH-, Eh-Wert, Sauerstoffsättigung, Leitfähigkeit und Uraningehalt fand in der Entnahmeebene nach 1,0 m Fließstrecke statt.

T	20,0	°C	SO ₄ ²⁻	31,0	mg/l
pH	8,50		NO ₃ ⁻	32,4	"
Eh	600	mV	NO ₂ ⁻	<0,005	"
Lf	730	µS/cm	PO ₄ ³⁻	<0,05	"
O ₂	3,7	mg/l	F ⁻	<0,02	"
Ca ²⁺	5,3	"	Cd	<0,0001	"
Mg ²⁺	1,3	"	Pb	<0,0005	"
Na ⁺	179	"	As	<0,002	"
K ⁺	0,60	"	Hg	<0,0005	"
NH ₄ ⁺	0,013	"	DOC	2,5	"
HCO ₃ ⁻	376	"	A 254	0,7	nm/m
Cl ⁻	55,8	"			

Tab. 5: Beschaffenheit des entlüfteten Laborwassers

Das entlüftete Wasser unterscheidet sich durch einen geringeren Sauerstoff- und Calciumgehalt und einen erhöhten pH-Wert von dem Grundwasser Dornach (s. Tab. 5 und 4). Der Einfluß der gegenüber dem Grundwasser Dornach veränderten chemischen Parameter auf die Löslichkeit der Tracer Blei, Cadmium, Phosphat und Fluorid konnte durch geochemische Berechnungen bestimmt werden.

Tabelle 6 gibt einen Überblick über die durchgeführten Säulenversuche.

Versuch Nr.	Impfzeit- punkt	Filterge- schwindigkeit V_f [m/h]	Tracer	Tracer- volumen [l]	Anfangs- konzentr. C_0 [mg/l]
S 1	03.04.86	1,16	UR		0,145
			Cl	0,28	19262
S 2	04.04.86	1,12	UR		2,70
			Cl	0,28	5012
S 3	07.04.86	1,19	UR		2,70
			Cl	0,10	3632
S 4	11.04.86	1,08	UR	0,29	42,46
			NO ₃		8206
S 5	16.04.86	1,10	UR	0,14	0,96
			NO ₃		856,2
S 6	17.04.86	1,09	UR	0,15	0,89
			NO ₃		61964
S 7	24.04.86	1,09	UR	0,14	2,80
			SO ₄		858,3
S 9	30.04.86	1,07	UR	0,19	2,88
			SO ₄		8738
S10	09.05.86	1,07	UR	0,19	0,036
			As		9,1
S13	26.05.86	0,49	UR	0,19	0,17
			Hg		0,46
S16	05.06.86	0,72	UR	0,19	0,28
			Cd		4,50
S17	09.06.86	0,71	UR	0,19	0,28
			Cd		25,62
S18	11.06.86	0,69	UR	0,19	0,28
			Pb		10,10
S19	13.06.86	0,75	UR	0,19	0,28
			Pb		40,50
S20	07.04.87	0,63	UR	0,18	0,028
			PO ₄		254,0
S21	12.04.87	0,35	UR	0,19	0,28
			PO ₄		2540
S22	14.04.87	0,34	UR	0,17	0,037
			F		190,0
S23	21.04.87	0,20	UR	0,18	0,053
			F		3783,4
S24	28.04.87	0,53	UR	0,17	0,053
			Cd		513,0

Tab. 6: Übersicht über durchgeführte Säulenversuche

3.2. Batch-Versuche

In Batch-Versuchen werden Lösung und unaggregiertes Filtermaterial im Reaktionsgefäß bei einem definierten Schüttelvorgang miteinander in Kontakt gebracht (s. Abb. 10 und 11). Die Verteilung des Tracers in Lösung zum am Filtermaterial sorbierten Tracer wird in Abhängigkeit zur Zeit solange beobachtet, bis sich ein Verteilungsgleichgewicht eingestellt hat. Dies ist in der Regel nach mehreren Tagen bis Wochen der Fall.

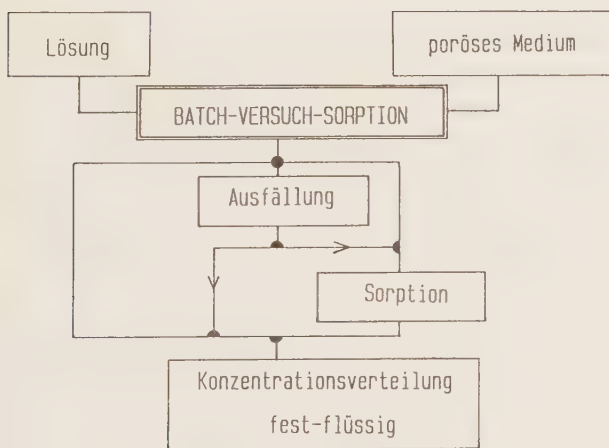


Abb. 10: Flußdiagramm: mögliche Prozesse im Batch-Versuch

Diese Versuchseinrichtung liefert Ergebnisse, die aus verschiedenen Gründen nur sehr eingeschränkt auf Gelände- oder Säulenversuche übertragen werden können:

- In Batch-Versuchen werden Verteilungsgleichgewichte ermittelt, die beim Tracertransport im vorliegenden porösen Medium jedoch häufig nicht erreicht werden (keine spontane Gleichgewichtseinstellung).

- Im Batch-Versuch ergibt sich die Konzentrationsverteilung in der festen und flüssigen Phase in Abhängigkeit von der jeweiligen Anfangskonzentration. Im Säulen- oder Geländeversuch mit momentaner Tracereingabe unterliegt jedoch die Tracerkonzentration einer Variation je nach Fließstrecke und Zeit, entsprechend der dispersiven Verdünnung.
- Die Bedingung eines vollständig reversiblen Sorptionsvorgangs, wie sie von MEYER & TOMKINS (1947) bzw. BAETSLE (1967) als Voraussetzung zur Umrechnung des Verteilungskoeffizienten in Retardationsfaktoren (Gl. 21) gefordert werden muß, ist bei vielen Stoffen nicht erfüllt.

Die hier durchgeführten Batch-Versuche (Tab. 7) dienen daher auch weniger der Übertragung von Verteilungskoeffizienten (K_d -Wert), sondern sie sollen in Verbindung mit Geländeversuchen zu einem besseren qualitativen Verständnis der Sorptions- und Desorptionsvorgänge sowie der chemischen Reaktionen bei den Transportversuchen dienen. Bei pH-Werten um 7,5 tritt bei Sorptionsexperimenten mit Spurenstoffen häufig das Problem der Übersättigung der Lösung auf. Viele Autoren umgehen Ausfällungen von Tracerionen durch Zugabe von Komplexbildnern (z. B. EDTA, s. FULLER & DAVIS 1987). Um die Batch-Ergebnisse als Stütze zur Interpretation der Transportversuche verwenden zu können, wurden bei den vorliegenden Versuchen keine Komplexbildner zugegeben. Die vollständige Erfassung der Reaktionskinetik, wie sie z. B. FULLER & DAVIS (1987) durchführten, war nicht Gegenstand der Untersuchungen.

Die Versuchsdurchführung erfolgte in Anlehnung an KLOTZ et al. (1985). In Polyethylen-Gefäßen (Volumen 30 ml) wurden 20 ml Lösung und 8 g Dornach-Material (Kornfraktion < 2 mm) eingesetzt und während ca. 2 Wochen mit jeweils 3 bis 4 Umdrehungen alle 3 bis 4 Minuten geschüttelt. Für die jeweils doppelt durchgeführten Versuche wurden Tracerlösungen in verschiedenen Konzentrationen (bis zu 5 Größenordnungen über der

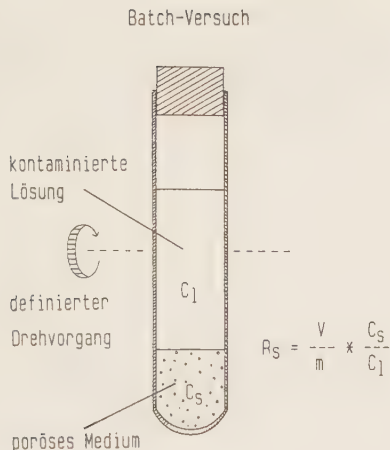


Abb. 11: Schematische Darstellung der Batch-Versuchsanordnung:
 R_s = Sorptionskoeffizient, V = Volumen Lösung [cm^3], m = Masse Feststoff [g], C_s = im Sorptionsgleichgewicht am Feststoff sorbierte bzw. ausgefällte Tracermasse, C_1 = im Sorptionsgleichgewicht gelöste Tracermasse

Nachweisgrenze) mit Dornach-Grundwasser hergestellt. Als Anfangskonzentrationen wurden Tracergehalte, die den Konzentrationen in den Geländeversuchen zwischen Eingabebrunnen und Nachweisbrunnen entsprachen, verwendet. Die Lösungen waren zum Teil übersättigt, und es kam vor allem bei den Schwermetallösungen zu Ausfällungen. Zur Überprüfung der Anfangskonzentration wurden bei der Impfung Proben genommen und zur Schwermetallanalyse mit Salpetersäure angesäuert. Die analytisch bestimmte Konzentration wurde dann als Anfangskonzentration eingesetzt. Der Einfluß von organischen Metallkomplexen konnte vernachlässigt werden ($\text{DOC} \leq 0,5 \text{ mg/l}$). Die doppelt durchgeführten Batch-Versuche zeigten eine gute Reproduzierbarkeit. Je Versuch wurde je eine Blindprobe ohne Tracer (Ba7, zur Überprüfung der Uraninbelastung des Sediments und des Grundwassers) und ohne Sediment (Ba8, zur Überprüfung der Sorptionseigenschaften der Gefäße sowie zur Beurteilung eines mög-

lichen Uraninabbaus) mitgeschüttelt. Während der Gleichgewichtseinstellung wurde zweimal je 1,0 ml Lösung abpipetiert. Dies beeinträchtigte das Verhältnis Feststoff zu Lösung nicht wesentlich und konnte bei der Auswertung vernachlässigt werden.

Tracer	Nr.	C ₀ [mg/l]	Tracer	Nr.	C ₀ [mg/l]
PO ₄	Ba1,2	2,0	Pb	Ba1,2	0,0075
PO ₄	Ba3,4	14,8	Pb	Ba3,4	0,059
PO ₄	Ba5,6	147,8	Pb	Ba5,6	0,578
PO ₄	Ba7	0,02	Pb	Ba7	0,0017
PO ₄	Ba8	14,8	Pb	Ba8	0,059
F	Ba1,2	3,8	Hg	Ba1,2	0,0008
F	Ba3,4	18,5	Hg	Ba3,4	0,008
F	Ba5,6	165,7	Hg	Ba5,6	0,051
F	Ba7	2,2	Hg	Ba7	0,0002
F	Ba8	18,5	Hg	Ba8	0,008
UR	Ba1,2	0,00026	Cd	Ba1,2	0,0021
UR	Ba3,4	0,0025	Cd	Ba3,4	0,0152
UR	Ba5,6	0,024	Cd	Ba5,6	0,130
UR	Ba7,8	0,24	Cd	Ba7	0,0018
UR	BaK1,2	0,00026	Cd	Ba8	0,0152
UR	BaK3,4	0,0025			
UR	BaK5,6	0,024			
UR	BaK7,8	0,000002			

Tab. 7: Übersicht über durchgeführte Batch-Versuche (Versuche Ba7: ohne Tracerzusatz, Ba8: ohne Sediment; UR = Uranin: Versuche BaK1-6: ohne Sediment, BaK7,8: ohne Tracerzusatz)

4. Grundlagen zur Tracerausbreitung

Neben der hydrodynamischen Dispersion durch die Fließbewegung kann eine Konzentrationsverminderung von Tracern auf dem Grundwasserpfad stattfinden durch (Abb. 12):

- Sorptionsprozesse
- Ausfällung
- mechanische Ausfilterung
- Abbauprozesse

Ferner können Mechanismen wie Komplexbildung, Desorption und Rücklösung die Tracerkonzentration im Grundwasser beeinflussen. Die meisten dieser Prozesse sind zeitabhängig.

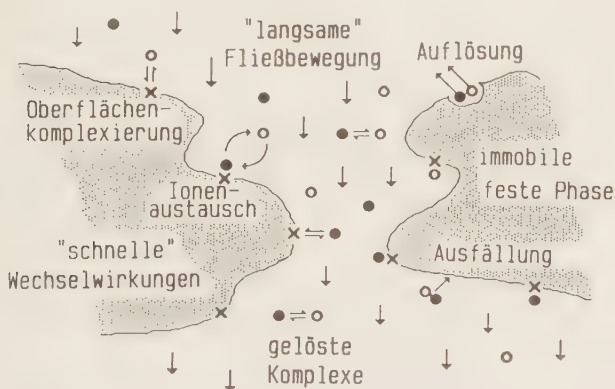


Abb. 12: Wirkungsmechanismen beim Stofftransport; o = Anionen, • = Kationen, x = elektrisch geladene Oberflächenplätze (unter Annahme eines sofortigen Gleichgewichts, nach JENNINGS 1987)

4.1. Hydrodynamische Prozesse

Das Gesetz von DARCY (1856) gibt die Relation zwischen der Filtergeschwindigkeit v_f , dem Potentialgefälle (dH/dx) und der Durchlässigkeit des Grundwasserleiters (k_f) wieder (2),

$$v_f = - k_f \frac{dH}{dx} \quad (\text{DARCY-Gesetz}) \quad (2)$$

wobei die Filtergeschwindigkeit (v_f) als der Quotient aus Durchflußmenge pro Zeiteinheit (Q) zur durchflossenen Querschnittsfläche (F) definiert ist (3).

$$v_f = \frac{Q}{F} \quad (3)$$

Die Filtergeschwindigkeit ist mit der mittleren Abstandsgeschwindigkeit (v_a) über den effektiven Porenraum (n_{eff}) verknüpft (4):

$$v_f = v_a * n_{eff} \quad (4)$$

Die Konzentrationsveränderung eines Wasserinhaltsstoffes durch das fließende Grundwasser erfolgt konvektiv und dispersiv. Die konvektive Transportkomponente wird durch Gleichung (5) beschrieben.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = - v \frac{\partial C}{\partial x} \quad (5)$$

C = Konzentration des konservativen Tracers, t = Zeit, x = Fließstrecke, $v = v_a$ = mittlere Abstandsgeschwindigkeit

Der Dispersionskoeffizient D (Gl. 6) ergibt sich als Summe aus mechanischer Dispersion (Dispersivität $\alpha * v$) und der molekularen Diffusion (D^*).

$$D = \alpha * v + D^* \quad (6)$$

Die partielle Differentialgleichung der Tracer-Konzentrations-Verteilung ergibt sich nach BEAR (1972) zu (7):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \text{div} (D * \text{grad } C) - V * \text{grad } C \quad (7)$$

Die Dispersivität α (Gl. 6) stellt in der Natur häufig keine Materialkonstante dar, sie nimmt in gewissen Grenzen mit der Fließstrecke in verschiedenen porösen Sedimenten in gleicher Art und Weise zu (BEHRENS & SEILER 1982). Auch ist eine Übertragung der Dispersivität von den meisten Säulenversuchen (Mikrodispersion, bedingt durch unterschiedliche Porenquerschnitte, Porenformen und Lagerungen im Dezimeterbereich) auf lange Fließstrecken in die Natur in der Regel nicht möglich, da dort neben der Mikrodispersion (Abb. 13 a) häufig ein starkes Auffingern der Tracerfront durch die unterschiedliche Verteilung der Fließgeschwindigkeiten in inhomogenen geologischen Schichten (Makrodispersion) auftritt (Abb. 13 b).

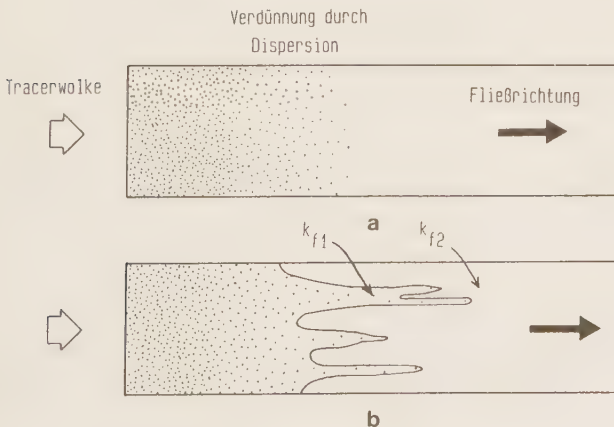


Abb. 13: Tracerausbreitung unter Berücksichtigung der hydromechanischen Dispersion (nach FREEZE & CHERRY (1979) verändert): a) im homogenen porösen Medium (Mikrodispersion), b) in einem durch Bereiche höherer Durchlässigkeiten (K_{f1}) charakterisierten porösen Medium (Makrodispersion)

4.2. Auswertung von Transportversuchen mit Hilfe mathematischer Modelle

Der Transport eines konservativen Tracers, d. h. eines Wasserinhalstoffes, der bei der Passage durch den Wasserleiter keinerlei Reaktionen unterliegt, kann unter der Annahme eines homogenen porösen Mediums und konstanter Strömungsbedingungen durch die eindimensionale Konvektions-Dispersions-Gleichung (Dispersionsmodell Gl. 8) beschrieben werden. In Säulenversuchen ist durch die flächige Eingabe nur der Dispersionskoeffizient in Fließrichtung (D_x) wirksam. Die eindimensionale Form der Konvektions-Dispersions-Gleichung kann unter der Voraussetzung, daß

- a) der Dispersionskoeffizient in Fließrichtung D_x wesentlich größer als der Dispersionskoeffizient senkrecht zur Fließrichtung (D_y) ist,
- b) sich der Nachweisbrunnen auf der gleichen Stromlinie wie der Eingabebrunnen befindet und
- c) eine linienhafte Tracerinjektion über die gesamte Grundwassermächtigkeit erfolgt,

auch für die Auswertung der Geländeversuche verwendet werden.

v = konst.

$D_x \gg D_y$

$$D_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} = \frac{\partial C}{\partial t} \quad (8)$$

C = Konzentration des Tracers
 x = Entfernung zwischen Eingabe- und Beobachtungsort
 v = mittlere Abstandsgeschwindigkeit
 D_x = Dispersionskoeffizient in Fließrichtung
 D_y = Dispersionskoeffizient senkrecht zur Fließrichtung
 t = Zeit

Der Dispersionskoeffizient in Fließrichtung des Grundwassers (D_x) ist definiert als (9):

$$D_x = \alpha_x^* v + D_m \quad (9)$$

α_x = Dispersivität in Fließrichtung,
 D_m = molekularer Diffusionskoeffizient
 für $D_x \gg D_m$ gilt:

$$\alpha_x = \frac{D_x}{v} \quad (10)$$

Die Lösung der Konvektions-Dispersions-Gleichung (8) ergibt sich unter folgenden Anfangs- und Randbedingungen (LENDÄ & ZUBER 1970, KREFT & ZUBER 1978):

$$x = \text{konst.}$$

$$D = D_x$$

$$C(0, t) = -\frac{M}{Q} \delta(t)$$

$$C(x, t \rightarrow \infty) = 0$$

$$C(x, 0) = 0$$

$$c(x, t) = \frac{M}{Q t_0} \frac{1}{\sqrt{\pi \frac{4D}{vx} \left(-\frac{t-t_0}{t_0}\right)^3}} \exp \left[-\frac{\left(1 - \frac{t}{t_0}\right)^2}{\frac{4D}{vx} \left(-\frac{t-t_0}{t_0}\right)} \right] \quad (11)$$

M = Tracermasse, Q = Durchflußmenge pro Zeit, t_0 = mittlere Aufenthaltszeit des Wassers zwischen Eingabe- und Nachweisbrunnen, $\delta(t)$ = Dirac'sche Deltafunktion)

Mit Hilfe der Konzentrations-Zeit-Verteilung eines konservativen Tracers können die Unbekannten t_0 und D/vx nach einem best-fit-Verfahren bestimmt werden. Beispiele für die Anpassung berechneter Durchgangskurven an experimentell ermittelte Konzentrations-Zeit-Verteilungen sind in Abbildung 14 und 15 gegeben.

Die Dispersivität $\alpha = D/v$ ist ein Maß für die Aufweitung der Tracerfahne bei der Untergrundpassage. Die Dispersivität des Grundwasserleiters und die mittlere Aufenthaltszeit des Wassers zwischen Eingabe- und Nachweisbrunnen t_0 werden mit Hilfe des konservativen Referenztracers Uranin bestimmt.

Durch Erweiterung der Dispersions-Konvektions-Gleichung (8) können lineare und nichtlineare Sorptionsisothermen, momentanes und verzögertes Sorptions- bzw. Reaktionsgleichgewicht, Senkentherme in Abhängigkeit von der Löslichkeit, Komplexbildung oder Tracerabbau berücksichtigt werden (MANSELL et al. (1977), CAMERON & KLUTE (1977), CARNAHAN & REMER (1984), HAYES & LECKIE (1986), LEWIS et al. (1987), JENNING (1987) u. a.).

Eine Auswertung unter Berücksichtigung der Sorptions- bzw. der Desorptionskinetik wurde für die hier durchgeführten Gelände- und Laborversuche mit nicht-konservativen Tracern erprobt. Für gute Anpassungen mußten jedoch z. B. unrealistisch hohe Desorptionsgeschwindigkeiten eingesetzt werden. Solche Feststellungen müssen auf Inhomogenitäten im Grundwasserleiter und die von Ort zu Ort mit der jeweiligen Tracerkonzentration wechselnden Bedingungen zurückgeführt werden, wodurch die eigentliche Bedeutung der Modellparameter verloren geht. Aus den genannten Gründen werden hier die physikalisch-chemischen Wechselwirkungen nur auf der Basis der Konvektions-Dispersionsgleichung beschrieben und als Summenparameter für die Vorgänge beim Transport eines nicht-konservativen Tracers die stoffspezifische Dispersivität $(D/v)^*$ und die mittlere Aufenthaltszeit des chemischen Tracers t_t eingeführt und wie bei konservativen Tracern nach dem best-fit-Verfahren bestimmt.

S22 Anpassung des Fließmodells
(F: mg/l; Ur: µg/l)

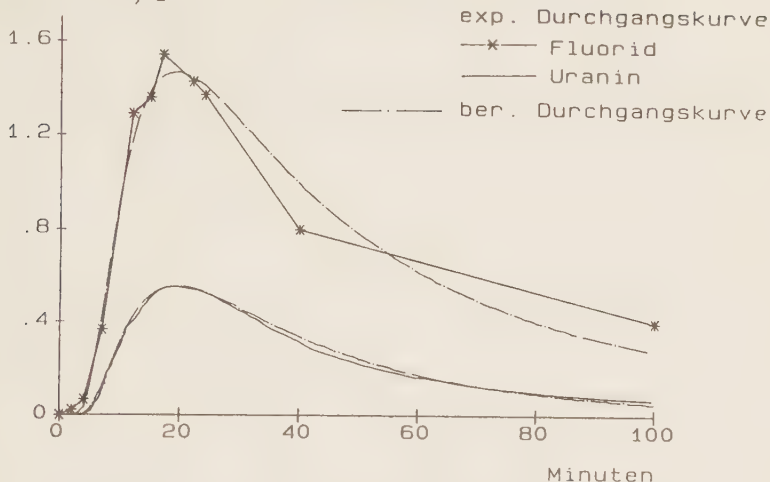


Abb. 14: Beispiel für die Anpassung des Fließmodells (Dispersionsmodell) für die Tracer Fluorid und Uranin (Versuch S22)

Um mit diesem Ansatz trotzdem zu einer näheren Präzisierung von Sorptions- und Desorptionsprozessen zu kommen, sollten zusätzlich zur stoffspezifischen Dispersivität und Aufenthaltszeit des Tracers im Untergrund auch seine Retardation (R_t nach Gl. 20) und sein Wiedererhalt, beide in Bezug auf den konservativen Tracer, angegeben werden.

Der Wiedererhalt (W) wurde aus den experimentellen Daten nach (Gl. 12) ermittelt.

$$W = \frac{Q}{M} \int_0^{t_e} C(x,t) dt \cdot 100 [\%] \quad (12)$$

W = Wiedererhalt [%], t_e = Beobachtungszeit,
 M = eingegebene Tracermasse, Q = Durchfluß pro Zeiteinheit

D1 B8 Anpassung des Fließmodells

C (µg/l)

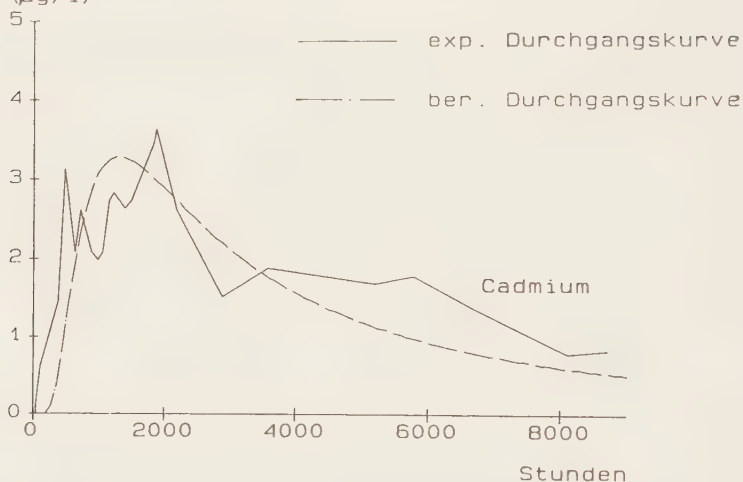


Abb. 15: Beispiel für die Anpassung des Fließmodells (Dispersionsmodell) für den Tracer Cadmium (Versuch D1, B8, nach 10 m Fließstrecke)

Der Wiedererhalt kann im Säulenversuch einfach bestimmt werden (Gl. 12). Bei Feldversuchen ist dies schwieriger, da der Nachweisbrunnen in der Regel nur einen von der Geometrie des

$$w_R = \frac{Q}{M} \int_0^{t_e} C(t) dt \quad (13)$$

w_R = relativer Wiedererhalt

$$W = \frac{w_R(T)}{w_R(U)} * 100 \quad [\%] \quad (14)$$

$w_R(T)$ = relativer Wiedererhalt des chemischen Tracers
 $w_R(U)$ = relativer Wiedererhalt des konservativen Tracers

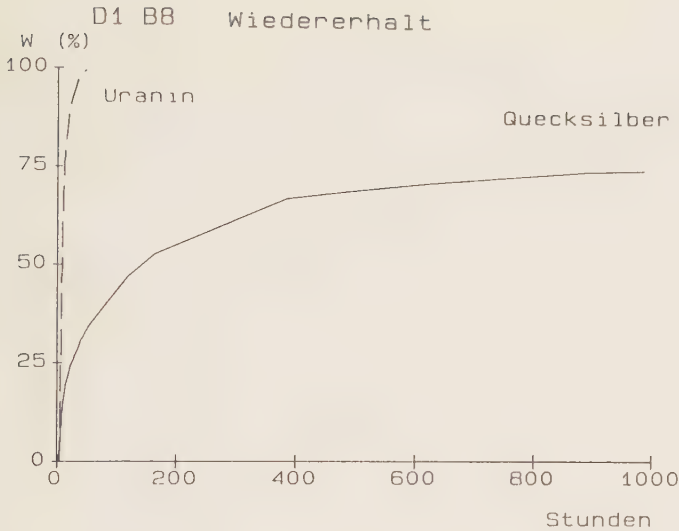


Abb. 16: Beispiel für den zeitlichen Verlauf des Wiedererhalts bei Quecksilber und dem Referenztracer Uranin (Versuch D1, B8, nach 10 m Fließstrecke)

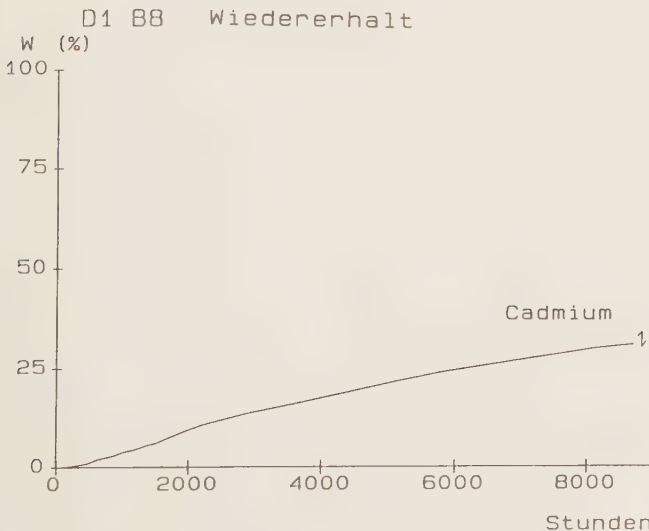


Abb. 17: Beispiel für den zeitlichen Verlauf des Wiedererhalts bei Cadmium (Versuch D1, B8, nach 10 m Fließstrecke)

Strömungsfeldes abhängigen Ausschnitt aus der Tracerfahne erfaßt und über die Beobachtungszeit integriert werden kann (13). Deswegen wird der Wiedererhalt eines Tracers mit unbekanntem Ausbreitungsverhalten in Feldversuchen relativ zum konservativen Tracer bestimmt (Gl. 13, 14 und Abb. 16, 17).

Tabelle 8 zeigt den Einfluß verschiedener Prozesse beim Tracertransport auf die Parameter der Konzentrations-Zeit-Kurve.

Durchgangskurve											
		t1-Zeit bis zum ersten Tracernachweis		tmax-Zeit bis zum konz.-Maximum des Tracers		t0 bzw. tt Aufenthaltzeit des Tracers		D/v bzw. (D/v)* veränderter Konz.-Rückgang		"tailing" Retardationsfaktor	

5. Physikalische, biologische und geochemische Prozesse beim Stofftransport im Grundwasser

5.1. Ausfilterung

Es ist nicht zu erwarten, daß Ausfilterungen für die eingesetzten Tracer im fluvioglazialen Kies auftreten. Der hydrodynamisch wirksame Porendurchmesser (d_h) gibt nach BUSCH & LUCKNER (1974) den mittleren Durchmesser der Engstellen im Filtermedium an. Die Porengrößen für die Kiese in Dornach liegen um Zehnerpotenzen (SEILER 1975) über den Durchmessern von Molekülen und Makromolekülen.

5.2. Biologische Prozesse

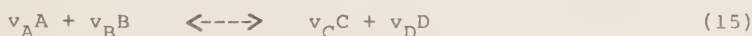
Durch die Aktivität von Mikroorganismen werden vor allem organische, aber auch anorganische Verbindungen abgebaut. Unter anaeroben Bedingungen reduzieren Mikroorganismen zeitabhängig sauerstoffhaltige anorganische Verbindungen, wie z. B. Nitrate und Sulfate. Für die durchgeführten Versuche mit anorganischen Tracern im oxidierenden Milieu und bei Aufenthaltszeiten unter einer Woche können biologische Einflüsse beim Tracertransport vernachlässigt werden.

5.3. Lösung und Fällung

Die Löslichkeit der hier eingesetzten Stoffe nimmt mit der Temperatur und dem Druck zu und ist von der Konzentration der übrigen Ionen, speziell der Protonenkonzentration in der Lösung, abhängig. Wasserinhaltsstoffe können in unterschiedlichen Spezies, d. h. als freie Ionen oder in verschiedenen geladenen oder ungeladenen Verbindungen, im Wasser vorliegen und transportiert werden.

Insbesondere für Spurenelemente wie die meisten Schwermetalle stellt die Löslichkeit einen begrenzenden Faktor für mögliche Gehalte im Grundwasser dar.

Die Einstellung des chemischen Gleichgewichts bei einer Reaktion (Gl. 15) wird durch das Massenwirkungsgesetz (Gl. 16) beschrieben.



$$K = \frac{[A]^{v_A} [B]^{v_B}}{[C]^{v_C} [D]^{v_D}} \quad (16)$$

K = Gleichgewichtskonstante; v_A, v_B, v_C, v_D = stöchiometrische Koeffizienten; A, B, C, D = chemische Spezies; $[]$ = Aktivitäten der Spezies

In Abhängigkeit von der Temperatur stellt sich nach dem Massenwirkungsgesetz zwischen der festen Phase AB und deren gelösten Komponenten A und B ein Gleichgewicht ein, welches durch Gleichung (17) beschrieben wird:

$$K = \frac{[A]^{v_A} [B]^{v_B}}{[AB]} \quad (17)$$

Da die Aktivität $[AB]$ für eine reine feste Phase gleich 1 ist (GARRELS & CHRIST 1965), vereinfacht sich Gleichung (17) zum Löslichkeitsprodukt L (Gl. 18):

$$L = [A]^{v_A} [B]^{v_B} \quad (18)$$

Löslichkeitsprodukte verschiedener Verbindungen der eingesetzten Markierungsstoffe sind in Tabelle 9 aufgelistet.

Verbindung	L (T)	(T °C)
PbCO ₃	3,3 * 10 ⁻¹⁴	(18)
PbSO ₄	1,6 * 10 ⁻⁸	(25)
CdCO ₃	2,5 * 10 ⁻¹⁴	(25)
Cd(OH) ₂	1,2 * 10 ⁻¹⁴	(18)
Hg ₂ SO ₄	4,8 * 10 ⁻⁷	(25)
Hg ₂ Cl ₂	2,0 * 10 ⁻¹⁸	(25)
As ₂ S ₃	4,0 * 10 ⁻²⁹	(18)
CaF ₂	1,6 * 10 ⁻¹¹	(18)
Ca ₅ F(PO ₄) ₃	1,0 * 10 ⁻⁸⁰	(25)
MgF ₂	7,1 * 10 ⁻⁹	(18)
CaHPO ₄	5,0 * 10 ⁻⁶	(25)
Ca ₅ OH(PO ₄) ₃	3,2 * 10 ⁻⁵⁹	(25)
FeH ₂ PO ₄ (OH) ₂	1,3 * 10 ⁻³⁵	(25)
AlH ₂ PO ₄ (OH) ₂	3,2 * 10 ⁻³¹	(25)

Tab. 9: Löslichkeitsprodukte von Verbindungen eingesetzter Tracer (Quelle: FREIER 1976)

Die Berechnung der Speziesverteilungen der eingesetzten Tracer, sowie die Bestimmung ihrer Löslichkeiten erfolgte mit Hilfe von Computerprogrammen.

5.4. Geochemische Berechnungen

Zur Modellierung chemischer Reaktionen im Grundwasser von Dornach (Gelände- und Batchversuche) und im entlüfteten Wasser (Säulenversuche) wurden die Computerprogramme Phreeqe (PARKHUST et al. 1982) und Wateq4F (BALL et al. 1987) eingesetzt.

Mit Hilfe dieser Programme wurden neben relevanten Reaktionen der verwendeten Markierungsstoffe (Tab. 2) in den entsprechenden Versuchswässern auch deren Speziesverteilungen und Löslichkeiten ermittelt. Die Speziesverteilung gibt an, in welcher Form ein Wasserinhaltsstoff im Wasser vorliegt. Sie ist abhängig von der chemischen Zusammensetzung des Wassers und kann das Transportverhalten des Stoffes beeinflussen.

Den Berechnungen liegen thermodynamische Konstanten aus der Literatur zugrunde (BALL et al. 1987). Unterschiedliche Konstanten wurden durch zusätzliche Angabe von maximalen und minimalen Löslichkeiten berücksichtigt.

Tracer	begrenzende Phase	Löslichkeit im Grundwasser [mg/l]			Löslichkeit im entl. Wasser [mg/l]		
		berechnet	min.	max.	berechnet	min.	max.
Cd	Otavit (CdCO_3)	0,119	0,002	0,7	0,035	0,0005	0,20
Pb	Cerussit (PbCO_3)	0,182	0,091	0,37	0,29	0,15	0,59
Hg	Quecksilberoxid (HgO)	ca.60*			ca.60*		
F	Fluorit (CaF_2)	20			5,6		
PO_4	Hydroxyapatit ($\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$)	14			0,1		
As	Arsenolit bzw. Claudetit (As_4O_6)		ca.10 ⁴			ca.10 ⁴	
Cl	-		10 ⁵			10 ⁵	
NO_3	-		10 ⁵			10 ⁵	
SO_4	-		10 ⁵			10 ⁵	
K	-		10 ⁵			10 ⁵	

Tab. 10: Löslichkeiten der verwendeten Markierungsstoffe im Grundwasser Dornach und im entlüfteten Wasser, berechnet mit Phreeqe (PARKHUST et al.1982) und Wateq4F (BALL et al. 1987); * geschätzt nach LECKIE & JAMES (1974).

Die berechneten Löslichkeiten (Tab. 10) wurden mit experimentellen Ergebnissen aus Batch-Versuchen ohne Sediment und Standzylinderexperimenten verglichen. Bei Quecksilber (eingesetzte Verbindung: HgCl_2) wurden auch bei Konzentrationen bis über 8 g/l HgCl_2 keine Ausfällungen beobachtet. Dies ist wahrscheinlich auf den Einfluß des in undissoziierter Form gelösten Quecksilberchlorids zurückzuführen. Die berechneten Löslichkeitswerte für Cadmium und Blei erscheinen dagegen sehr hoch. Die tatsächliche Löslichkeit dieser Stoffe liegt unter Umständen im Bereich der jeweils minimalen Löslichkeit (2 µg/l bzw. 90 µg/l). Ist die Lösung durch einen zugegebenen Tracer übersättigt, fällt die Löslichkeit

begrenzende Mineralphase (bei Blei z. B. Cerussit) aus. Durch Röntgen-Diffraktometrie an Proben der im Grundwasser ausgefallenen Tracerverbindungen konnten die Berechnungen für Blei, Cadmium und Phosphat nach Phreege (PARKHUST et al. 1982) bzw. Wateq4F (BALL et al. 1987) bezüglich der die Tracerkonzentration im Grundwasser begrenzenden Mineralphasen bestätigt werden.

Tracer	Löslichkeit [mg/l] bei Zugabe von	NaCl	NaNO ₃	Na ₂ SO ₄	KF	K ₂ HPO ₄
		165[mg/l]	137[mg/l]	147[mg/l]	305[mg/l]	183[mg/l]
	<u>Grundwasser</u>					
Cd	0,119	0,136	0,121	0,126	0,126	0,119
Pb	0,1826	0,1835	0,1829	0,1835	0,1833	0,1827
	<u>entl. Wasser</u>					
Cd	0,0350	0,0357	0,0351	0,0355	0,0354	0,0352
Pb	0,296	0,298	0,297	0,298	0,299	0,298

Tab. 11: Löslichkeiten von Blei und Cadmium in Abhängigkeit von erhöhten Salzkonzentrationen im Grundwasser Dornach und im entlüfteten Wasser, berechnet mit Phreege (PARKHUST et al. 1982) und Wateq4F (BALL et al. 1987).

Bei nachfolgend auf Blei- und Cadmiummarkierungen durchgeführten Anionenversuchen wurde der Einfluß erhöhter Salzkonzentrationen auf die Remobilisierung von Schwermetallen ermittelt. Es wurden dazu die Löslichkeiten in Bezug zur maximalen, im Nachweisbrunnen B8 aufgetretenen Anionenkonzentrationen berücksichtigt. Es zeigte sich, daß die Löslichkeit von Cadmium im Dornach-Grundwasser vor allem durch Chlorid und Sulfat erhöht wird (um 14 % bzw. 6 %). Im entlüfteten Wasser ist die Löslichkeitserhöhung dagegen geringer (max. 2 %) und liegt innerhalb des Meßfehlers für den analytischen Nachweis. Die Bleilöslichkeit erhöht sich durch Hinzufügen von Salzen in geringerem Maße als die von Cadmium, verhält sich ansonsten jedoch ähnlich wie diese (Tab. 11).

	Cd	Pb	As	Hg*	Hg*	K	Cl	NO ₃	SO ₄	F	PO ₄
[mg/l]	0,001	0,005	0,001	Cl:3500	Cl: 35	100	100	100	100	0,02	0,02
Spezies	Cd^{2+}	PbCO_3^0	HAsO_4^{2-}	HgCl_2^0	Hg(OH)_2^0	K^+	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	F^-	HPO_4^{3-}
[%]	50	91	99	> 50	> 50	99	99,9	100	80	96	45
Spezies	CaCO_3^0	PbHCO_3^-	H_2AsO_4^-						CaSO_4^0	MgF^+	H_2PO_4^-
[%]	29	5	1						14	3	24
Spezies	CaHCO_3^0	Pb^{2+}							MgSO_4^0	CaF^+	CaHPO_4^0
[%]	15	2							5	1	18
Spezies	CaCl_4^0								NaSO_4^-		MgHPO_4^0
[%]	5								0,5		10

Tab. 12: Speziesverteilung der Markierungsstoffe im Grundwasser Dornach und im entlüfteten Wasser, berechnet mit Phreege (PARKHUST et al.1982) und Wateq4F (BALL et al. 1987), * geschätzt nach LECKIE & JAMES (1974).

Die Berechnung der Speziesverteilung (Tab. 12) ergab für die verschiedenen eingesetzten Markierungsstoffe, daß Nitrat, Chlorid, Kalium, Phosphat, und Fluorid zu über 90 % ionar vorliegen, die Stoffe Arsen, Blei, Quecksilber, Cadmium und Sulfat dagegen zu mindestens 20 % als ungeladene Spezies im Grundwasser gelöst sind. Die Speziesverteilung von Quecksilber ist außerdem in hohem Maße von der Chloridkonzentration der Lösung abhängig (s. Tab. 10).

Bei Quecksilber und Sulfat ist eine Beeinflussung des Transports durch die Speziesverteilung wahrscheinlich. Quecksilber liegt bei Chloridkonzentrationen um 3500 mg/l überwiegend als HgCl_2 vor, bei solchen um 35 mg/l jedoch als Hg(OH)_2 . HgCl_2 wird nach MAC NAUGHTON et al. (1974) weniger sorbiert als Hg(OH)_2 (s. Kap. 6.11.).

Da Sulfat im Gegensatz zu Chlorid und Nitrat zum Teil als ungeladene Spezies, komplexiert mit einem Kation, im Versuchswasser vorliegt, könnte dies unter Berücksichtigung der bei ungeladenen Spezies verminderten Sorption eine Erklärung für den gegenüber Chlorid und Nitrat etwas rascheren Sulfattransport sein (s. Kap. 6.4.), auch wenn Anionen im allgemeinen nur wenig sorbiert werden.

Die Speziesverteilung wurde auch unter Berücksichtigung abgestufter, dem Konzentrationsabfall zwischen Eingabe- und Nachweisort angepaßter Tracerkonzentrationen berechnet. Die thermodynamischen Bedingungen im Verlauf der Transportversuche konnten auf diese Weise rechnerisch nachvollzogen werden. Es zeigte sich, daß die Verteilung der Hauptspezies der meisten Tracer (mit Ausnahme von Phosphat), unabhängig von deren Konzentration, konstant blieb. Eine mit der Tracerkonzentration zunehmende Komplexierung konnte durch die Berechnungen nicht nachgewiesen werden.

Die Vergleichbarkeit der Versuche untereinander über den Untersuchungszeitraum von ca. zwei Jahren ist gewährleistet, da Unterschiede in der Dichte der Tracerlösung, dem Eingabevolumen der Impflösung oder in den hydraulischen Bedingungen durch den jeweils parallel zu dem zu untersuchenden Stoff eingesetzten konservativen Referenztracer Uranin berücksichtigt werden.

Einflüsse auf das Transportverhalten durch die Unterschiede im Wasserchemismus zwischen Labor- und Geländeversuchen (geringerer Sauerstoff- und Calciumgehalt, höhere Temperatur, pH-Wert und Natriumgehalt des entlüfteten Wassers gegenüber dem Grundwasser Dornach) sind bei den Tracern Cadmium, Fluorid und Phosphat durch ihre jeweilige Löslichkeit zu erwarten und werden im Einzelfall diskutiert. Bei den übrigen Markierungsstoffen sind sowohl Löslichkeit als auch Speziesverteilung in beiden Wässern ähnlich und eine Veränderung des Transportverhaltens durch den Wasserchemismus daher unwahrscheinlich.

5.5. Mitfällung

Die Mitfällung von Spurenstoffen an Kornoberflächen (vor allem an Carbonaten, Eisen- und Manganhydroxiden und -oxihydraten) stellt ein Grenzgebiet zwischen Sorption und Desorption sowie Fällungs- und Lösungsreaktionen definierter chemischer Verbindungen dar (BRÜMMER 1981). Die in der Regel langsam ablaufende Mitfällung bewirkt die Festlegung von Stoffen auf Kornoberflächen bei der Ausfällung anderer Substanzen durch Bildung von Mischkristallen. Da die neu gebildeten Mischkristalle schwerer löslich sind als die reinen Kristalle, werden mitgefällte Stoffe an Kornoberflächen akkumuliert und können von dort in die Kornmatrix hineindiffundieren (FULLER & DAVIS 1987).

5.6. Sorption - Desorption

Unter den Begriffen Sorption und Desorption werden Prozesse zusammengefaßt, die auf Wechselwirkungen zwischen gelöster und fester Phase beruhen.

Steht eine Tracerlösung mit einer festen Phase im Gleichgewicht, so ergibt sich eine bestimmte Verteilung der gelösten Tracermasse (C_l) zu der des fixierten Tracers (C_f). Unter der Voraussetzung einer reversiblen, linearen und rasch ablaufenden Sorption wird der Verteilungskoeffizient (K_d) durch die HENRY-Isotherme definiert (Gl. 19)

$$K_d = \frac{C_f}{C_l} \quad (19)$$

Durch Sorptions- und Desorptionsprozesse, aber auch bei Fällungs- und Lösungsprozessen, ist die mittlere Ausbreitungsgeschwindigkeit eines nicht-konservativen Tracers gegenüber der

Fließgeschwindigkeit des Wassers verlangsamt. Dies wird durch den Retardationsfaktor (R_t), dem Verhältnis der Abstandsgeschwindigkeit des Wassers (v) zur Transportgeschwindigkeit des Tracers (v_t), ausgedrückt (20).

$$R_t = \frac{v}{v_t} = \frac{t_t}{t_0} \quad (20)$$

Zwischen Retardationsfaktor und Verteilungskoeffizient wird unter der Voraussetzung einer linearen Sorptions- Desorptionsisotherme und einer spontanen Gleichgewichtseinstellung der empirische Bezug (Gl. 21; HIGGINS 1959, BAETSLE 1967 und 1969) angegeben.

$$R_t = 1 + \frac{\gamma}{n} * K_d \quad (21)$$

γ = Raumgewicht des porösen Mediums, n = Porosität des porösen Mediums

In vielen Fällen sind die oben genannten Voraussetzungen nicht gegeben. Speziell in höheren Konzentrationsbereichen verlieren Sorptions- und Desorptionsisothermen häufig ihre Linearität, oder die Sorptionsprozesse sind nicht vollständig reversibel oder laufen bezüglich der Fließgeschwindigkeit des Grundwassers so langsam ab, daß sich kein lokales Gleichgewicht einstellt.

In Batch-Versuchen wurde neben dem Sorptionskoeffizienten im Verteilungsgleichgewicht (R_s , Gl. 22) zur Beurteilung der Reaktionskinetik zwischen gelöstem Tracer und Filtermaterial der Sorptionskoeffizient in Abhängigkeit von der Zeit $R_s(t)$ ermittelt. Der Sorptionskoeffizient (R_s) ergibt sich zu:

$$R_S = \frac{V}{m} * \frac{C_S}{C_1} \quad (22)$$

mit:

$$C_S = C_0 - C_1 \quad (23)$$

R_S = Sorptionskoeffizient, V = Volumen Lösung [cm^3], m = Masse Feststoff [g], C_S = im Sorptionsgleichgewicht am Feststoff sorbierte bzw. ausgefällte Tracermasse, C_0 = Masse des Tracers, C_1 = Tracermasse in Lösung im Sorptionsgleichgewicht.

5.7. Bedeutung der Komplexierung

Komplexe sind Verbindungen, die durch stöchiometrische Vereinigung von Molekülen, z. B. durch Wechselwirkungen zwischen metallischen und nichtmetallischen Wasserinhaltsstoffen, gebildet werden. Durch Komplexbildung können Löslichkeiten sowie Sorptionsgleichgewichte und damit das Ausbreitungsverhalten von Tracern beeinflusst werden. Das Vorkommen anorganischer Komplexe in Abhängigkeit von den chemischen Eigenschaften des Wassers ist der Speziesverteilung (Kap. 5.4.) zu entnehmen. In ihrer Gesamtheit beeinflussen sie die Mobilität von Tracern, stehen jedoch mit den freien Tracerionen im Gleichgewicht und nehmen bei fallendem Tracergehalt im Wasser ebenfalls in ihrer Konzentration ab. Eisen kann z. B. durch Komplexbildung mit Huminstoffen in aeroben Wässern in Konzentrationen über der Löslichkeit von Eisen-(III)-Oxihydrat vorliegen (FRIMMEL 1982).

Ein Einfluß von stabilen organischen Metallkomplexen beim Transport von Spurenmetallen ist wegen der geringen Gehalte an organischer Substanz in den Versuchswässern nicht zu erwarten (STUMM & MORGAN 1982, S. 394).

5.8. Beschreibung der Tracerausbreitung

Bei den hier durchgeführten Untersuchungen wurde neben dem Retardationsfaktor der Wiedererhalt (W) zur Beurteilung der

Mobilität eines Tracers herangezogen. Nur durch die Berechnung des Wiedererhaltes kann eine Tracer-Immobilisierung bei der Untergrundpassage erkannt werden. Die beim Transport nicht-konservativer Tracer häufig festgestellte Retardierung, ausgedrückt durch den Retardationsfaktor R_t , gibt das Verhältnis der mittleren Abstandsgeschwindigkeit des Tracers (t_t) zur mittleren Abstandsgeschwindigkeit des Wassers (t_0) wieder (s. Kap. 5.6.). Bei den meisten nicht konservativen Tracern wird die Vergrößerung der Aufenthaltszeit t_t und die damit verbundene Verringerung der Transportgeschwindigkeit durch einen langsamen Abfall der Konzentration nach dem zeitlich gegenüber dem konservativen Tracer nicht oder nur geringfügig verschobenen Konzentrationsmaximum (s. Abb. 18 Kurve c) oder d)) des Tracerdurchgangs, verursacht (s. Kap. 6.2. bis 6.12.). Eine zeitliche Verschiebung des Maximums der Durchgangskurve bei gleicher Kurvensymmetrie,

Beschreibung von Durchgangskurven
Konzentration

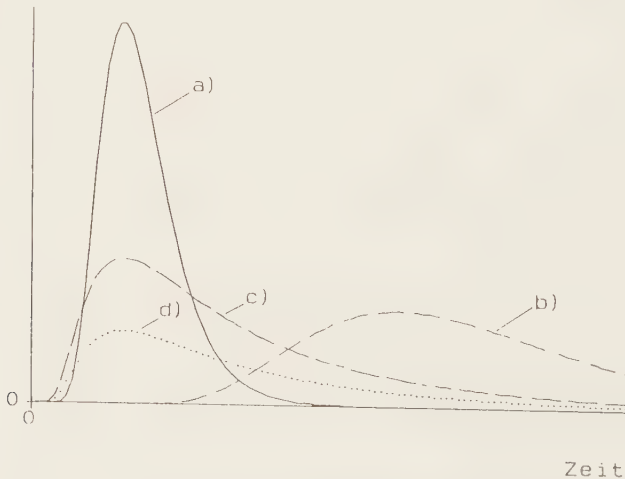


Abb. 18: Beschreibung von Durchgangskurven:

- a: konservativer Tracer: Parameter t_0 , D/v , $W = 100 \%$
- b bis d nicht-konservative Tracer: $R_t = 2$
 - b: Parameter R_t , D/v , $W = 100 \%$
 - c: Parameter R_t , $(D/v)^*$, $W = 100 \%$
 - d: Parameter R_t , $(D/v)^*$, $W = 50 \%$

wie es bei der Beschreibung von Durchgangskurven mit Hilfe des Retardationsfaktors vorausgesetzt wird (Abb. 18 Kurve b), wurde nicht beobachtet (s. auch ISENBECK et al. 1985). Es ist daher notwendig, Durchgangskurven nicht-konservativer Stoffe mit Hilfe von Parametern zu beschreiben, die auch die Kurvensymmetrie berücksichtigen. Dazu wurde die analog zur Dispersivität des Wasserleiters definierte stoffspezifische Dispersivität $(D/v)^*$ verwendet, die neben der Dispersivität des Grundwasserleiters auch Wechselwirkungen des Markierungsstoffs mit ihm beinhaltet. Mit Hilfe des Wiedererhaltes, der Retardierung und der stoffspezifischen Dispersivität können Tracer-Durchgangskurven bei bekannter Aufenthaltszeit des Grundwassers eindeutig beschrieben werden. Sind neben Sorptionsprozessen auch Ausfällung und Rücklösung am Transportverhalten eines Tracers beteiligt, wird neben dem Retardationsfaktor die nur durch Sorption verlangsamte maximale Transportgeschwindigkeit $v_{\max}(\text{Tracer})$ angegeben und mit der maximalen Abstandsgeschwindigkeit des konservativen Referenztracers $v_{\max}(\text{UR})$ verglichen.

6. Versuchsergebnisse

Die kontinuierliche Aufzeichnung von Eh, pH und O_2 bei allen durchgeführten Versuchen bestätigte konstante chemische Milieubedingungen während aller Versuchsabläufe. Es konnten keine Beeinflussungen der Gehalte von nicht künstlich zugegebenen Anionen bei den Durchgängen der zu untersuchenden Markierungsstoffe festgestellt werden, wie dies z. B. bei Ionenaustauschprozessen zu erwarten wäre.

Als Parameter des untersuchten Transportverhaltens werden die mit Hilfe des Dispersionsmodells aus den Durchgangskurven bestimmte mittlere Aufenthaltszeit des Uranins (t_0) sowie die der chemischen Tracer (t_t) und der daraus berechnete Retardationsfaktor (R_t), die stoffspezifische Dispersivität des chemischen Tracers $(D/v)^*$ im Vergleich zum konservati-

ven Tracer und der Wiedererhalt (W) als qualitatives Maß für die Fixierung eines Tracers bei der Untergrundpassage angegeben. Bei der Diskussion der Untersuchungsergebnisse kann davon ausgegangen werden, daß die molekulare Diffusion der eingesetzten Tracer wegen der hohen Abstandsgeschwindigkeiten von ca. 35 m/d zu vernachlässigen ist.

6.1. Fehlerabschätzung

Die Analysenfehler bei den angewendeten Verfahren (Fluoreszenzspektroskopie, flammenloses AAS, ICP und Ionen- Chromatographie) betragen in der Regel bis zu $\pm 5 \%$ (Tab. 2). Möglicherweise sind die Maxima der Durchgangskurven für Chlorid, Nitrat und Sulfat, bedingt durch das Analyseverfahren, etwas zu hoch. Bei Konzentrationen, die wesentlich über dem verwendeten Standard lagen, wurden bei nachträglichen Messungen etwas erhöhte Anionengehalte analysiert. Dies könnte die im Mittel etwas zu kleinen Dispersivitäten dieser Stoffe gegenüber denen des Uranins sowie den z. T. über 100 % liegenden Wiedererhalt erklären.

Die Standardabweichung der Aufenthaltszeiten des Wassers zwischen Eingabe- und Nachweisort beträgt über den gesamten Zeitraum von zwei Jahren bis zu $\pm 15 \%$. Dies ist auf Veränderungen der Fließbedingungen zurückzuführen. Der Fehler bei der Bestimmung der Aufenthaltszeiten t_0 und t_t eines Markierungsversuchs wird auf $\pm 5 \%$ geschätzt. Fehler im Wiedererhalt rühren vor allem von den zeitlichen Abständen zwischen den Probeentnahmen her. Der Fehler für die Wiedererhaltswerte wird ebenfalls auf ca. $\pm 5 \%$ geschätzt. Wegen der stark schwankenden Untergrundbelastung des Grundwassers mit Blei konnten die Geländeversuche mit Blei nicht ausgewertet werden. Auch bei Tracerkonzentrationen, die sich nur wenig von der Untergrundbelastung unterschieden (vor allem bei Versuchen über 20 m Fließstrecke), konnte keine Auswertung der unregelmäßigen Durchgangskurven vorgenommen werden.

6.2. Chlorid als Tracer in fluvioglazialen Kiesen

Zum Transportverhalten von Chlorid wurden drei Säulenversuche (S1 bis S3, Fließstrecke 1 m) und drei Geländeversuche (D2, D8 und D11, Fließstrecke 10 m und 20 m) durchgeführt. Die

Versuch	x	Tracer	C ₀	D/v bzw. (D/v)*	t ₀ t _t	R _t	W
	[m]		[g/l]	[m]	[h]		[%]
S1*	1	UR		0,31	0,279		94
		Cl	19,26	0,28	0,258	-	101
S2	1	UR		0,33	0,208		103
		Cl	5,01	0,31	0,223	1,08	103
S3**	1	UR		0,34	0,225		100
		Cl	3,63	0,21	0,232	1,03	105
D2	10	UR		0,81	6,62		100
		Cl	221,2	0,70	7,24	1,09	101
	20	UR		1,1	9,03		100
		Cl	221,2	1,0	9,15	1,01	109
D8	10	UR		0,72	6,86		100
		Cl	29,72	0,7	7,08	1,03	113
	20	UR		1,0	9,70		100
		Cl	29,72	0,9	8,78	0,91	103
D11	10	UR		0,63	7,42		100
		Cl	6,31	0,69	7,37	0,99	104
Mittelwerte (Chlorid):						1,02	105 %

* Sorption und Desorption von Uranin (s. Abb. 19)

** punktförmige Tracerinjektion

Tab. 13: Markierungsergebnisse von Chlorid und dem Referenztracer Uranin in fluvioglazialen Kiesen. x = Fließstrecke, C₀ = Anfangskonzentration, D/v = Dispersivität, (D/v)* = stoffspezifische Dispersivität, t₀ = mittlere Aufenthaltszeit des Wassers, t_t = mittlere Aufenthaltszeit des chemischen Tracers, R_t = Retardationsfaktor, W = Wiedererhaltsrate, S = Säulenversuch, D = Geländeversuch, UR = Uranin

gegen die Anfangskonzentration normierten Tracerdurchgänge von Chlorid und dem Referenztracer Uranin sind in den Abbildungen 19 bis 24, die aus den Durchgangskurven ermittelten Parameter in Tabelle 13 wiedergegeben. Die Untergrundbelastung von Chlorid lag sowohl im Grundwasser des Versuchsfeldes als auch im entlüfteten Wasser der Durchlaufssäule bei 50 mg/l. Der Tracerdurchgang in 20 m Entfernung bei Versuch D11 konnte wegen zu geringer Konzentrationsunterschiede zum vorhandenen Untergrund nicht ausgewertet werden. Alle auf die Anfangskonzentration bezogenen Durchgangskurven von Chlorid und Uranin (s. Abb. 19 bis 21) sind sehr ähnlich. Lediglich bei Versuch S1 konnte eine Abweichung festgestellt werden. Das Maximum des Uranindurchgangs ist hier wesentlich kleiner als das von Chlorid. Die Aufenthaltszeit von Uranin ist durch den langsamen Rückgang des Uraningehalts (Uraninnachweis noch nach über 6,5 h) gegenüber Chlorid erhöht und die Wiedererhaltsrate bleibt mit 94 % unter dem zu erwartenden Wert von 100 %. Bei diesem ersten Säulenversuch wurde bei niedriger Anfangskonzentration von Uranin eine Retardierung von Uranin gegenüber Chlorid festgestellt, die auf Sorptions- und Desorptionsprozesse beim Uranintransport zurückzuführen ist.

Im Vergleich zu Uranin sind die im allgemeinen etwas größeren Aufenthaltszeiten von Chlorid erkennbar. Diese führen zu Retardationsfaktoren, die in der Regel größer als 1 sind (Mittelwert $R_t = 1,02$). Auch der Wiedererhalt von Chlorid ist etwas erhöht. Die stoffspezifische Dispersivität von Chlorid ist dagegen unbedeutend geringer.

Zwischen den durchgeführten Säulen- und Feldversuchen sind keine systematischen Abweichungen festzustellen.

Erwartungsgemäß verhalten sich Uranin und Chlorid in den durchgeführten Transportversuchen sehr ähnlich. Die meisten der festgestellten Abweichungen im Transportverhalten von Uranin und Chlorid liegen innerhalb der Meßgenauigkeit.

Durch thermodynamische Berechnungen wurde für Chlorid nachgewiesen, daß die dissoziierte Anionenform (Cl^-) mit 99,9 % überwiegt. Chlorid liegt demnach als Ion im Grundwasser vor und kann dadurch besser sorbiert werden als ungeladene Wasserinhaltsstoffe.

Die von KLOTZ (1982) für Chlorid in fluvioglazialen Kiesen ermittelten Retardationsfaktoren betragen 0,96 im Vergleich zu $^3\text{H}^1\text{HO}$. Im Vergleich zu Uranin, das gegenüber $^3\text{H}^1\text{HO}$ einen Retardationsfaktor von 1,18 aufweist, müßte der Retardationsfaktor von Chlorid demnach $0,96 / 1,18 = 0,81$ betragen. Dies wird durch die vorliegenden Versuche nicht bestätigt. Die Ursache für die Verzögerung von Uranin gegenüber Chlorid liegt wahrscheinlich in der sehr geringen Uraninkonzentration (10^{-6} mg/ml), die von KLOTZ (1982) eingesetzt wurde. Diese kann, wie dies auch Säulenversuch S1 zeigt, einen erheblichen Einfluß auf die Sorptions- und Desorptionseigenschaften von Uranin haben.

Die Berechnung des Retardationsfaktors von Chlorid aus dem Kd-Wert ($0,110 \text{ cm}^3/\text{g}$, KLOTZ 1982) nach Gleichung (21) ergibt $R_t = 2,21$ (bei $\gamma = 2,2 \text{ g/cm}^3$ und $n = 0,2$). Dieser erhöhte Wert verdeutlicht die Problematik bei der Übertragung von Kd-Werten auf Retardationsfaktoren mit Gleichung (21).

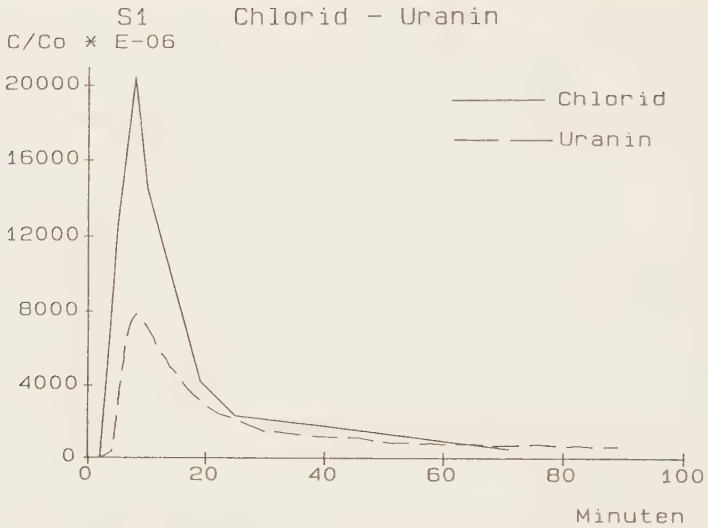


Abb. 19: Säulenversuch S1: Durchgangskurven von Chlorid und dem Referenztracer Uranin

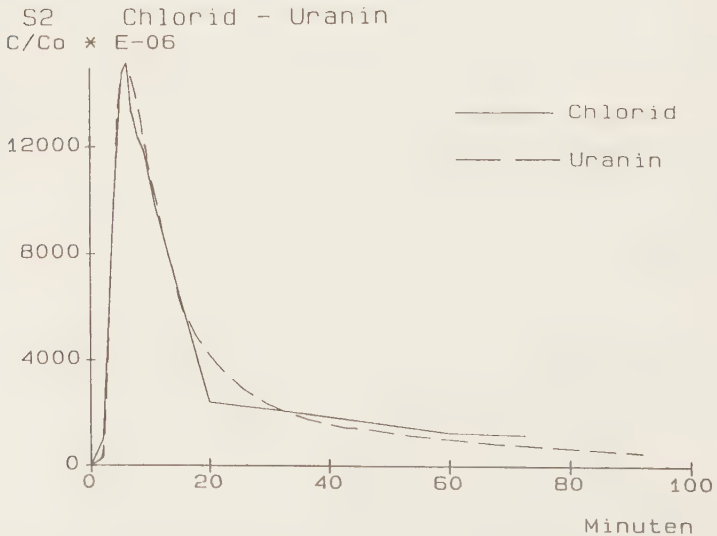


Abb. 20: Säulenversuch S2: Durchgangskurven von Chlorid und dem Referenztracer Uranin

S3 Chlorid - Uranin
 $C/Co \times E-06$

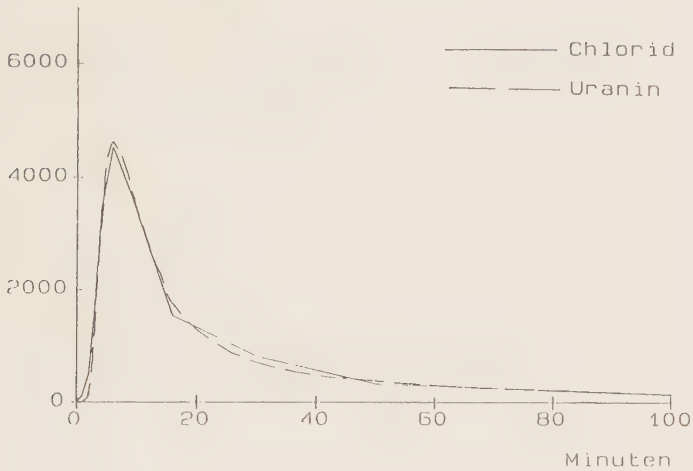


Abb. 21: Säulenversuch S3: Durchgangskurven von Chlorid und dem Referenztracer Uranin

D2 B8 B7 Chlorid - Uranin
 $C/Co \times E-06$

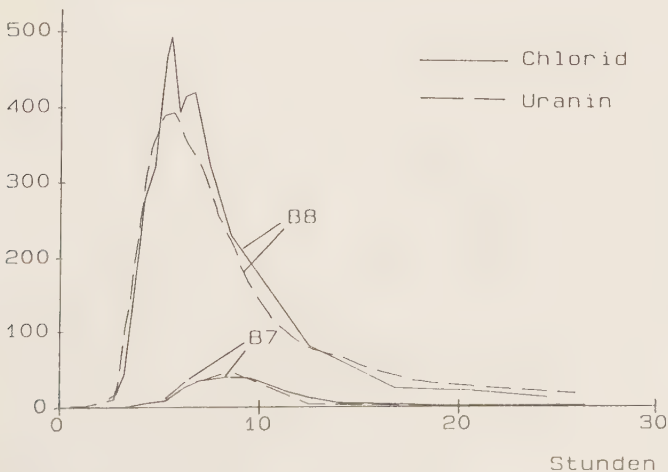


Abb. 22: Feldversuch D2: Durchgangskurven von Chlorid und dem Referenztracer Uranin (B8 nach 10 m und B7 nach 20 m Fließstrecke)

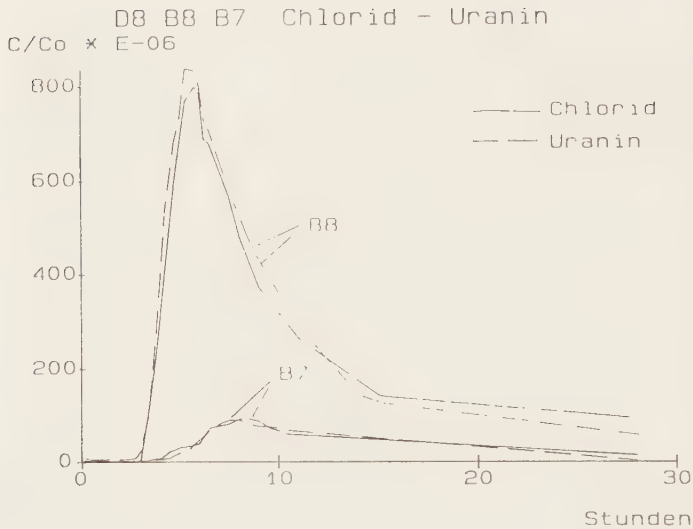


Abb. 23: Feldversuch D8: Durchgangskurven von Chlorid und dem Referenztracer Uranin (B8 nach 10 m und B7 nach 20 m Fließstrecke)

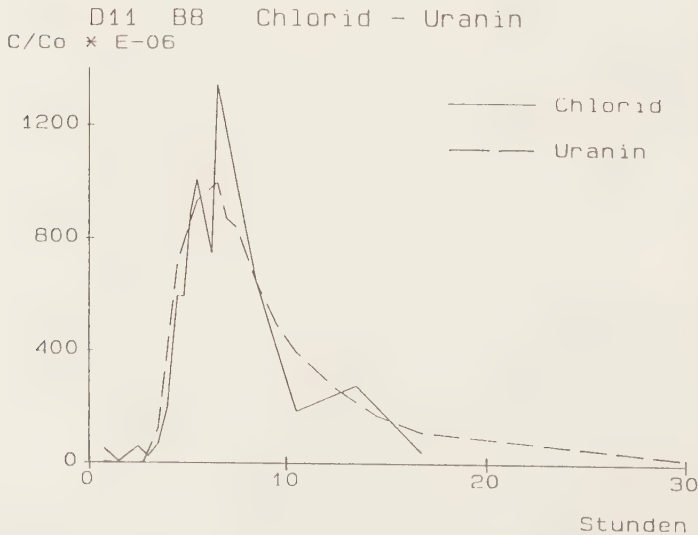


Abb. 24: Feldversuch D11: Durchgangskurven von Chlorid und dem Referenztracer Uranin (B8 nach 10 m Fließstrecke)

6.3. Nitrat als Tracer in fluvioglazialen Kiesen

Zum Ausbreitungsverhalten von Nitrat wurden je drei Säulen- (S4 bis S6) und Geländeversuche (D4, D6 und D14) durchgeführt. Die mittlere Untergrundbelastung betrug im Grundwasser Dornach sowie im entlüfteten Wasser 30 mg/l.

Versuch	x	Tracer	C ₀	D/v bzw. (D/v)*	t ₀ t _t	R _t	W
	[m]		[g/l]	[m]	[h]		[%]
S4	1	UR	8,21	0,4	0,29	1,07	99
		NO ₃		0,3	0,31		101
S5	1	UR	0,86	0,4	0,23	1,07	85
		NO ₃		0,3	0,25		112
S6	1	UR	44,26	0,4	0,27	1,11	98
		NO ₃		0,4	0,30		109
D4	10	UR	355,3	0,8	6,62	1,06	100
		NO ₃		0,6	7,0		104
	20	UR	355,3	1,0	9,4	1,07	100
		NO ₃		0,8	10,03		102
D6	10	UR	120,2	0,7	6,70	1,06	100
		NO ₃		0,5	7,08		99
	20	UR	120,2	0,8	9,34	0,96	100
		NO ₃		0,7	9,00		107
D14	10	UR	563,3	0,8	6,97	0,95	100
		NO ₃		0,7	6,61		99
	20	UR	563,3	1,2	9,45	1,05	100
		NO ₃		1,4	9,95		102
Mittelwerte (Nitrat):						1,04	104 %

Tab. 14: Markierungsergebnisse von Nitrat und dem Referenztracer Uranin in fluvioglazialen Kiesen (Abkürzungen s. Tab. 13)

Die gegen die Anfangskonzentration normierten Durchgangskurven (Abb. 25 bis 30) verdeutlichen ein sehr ähnliches Transportverhalten von Uranin und Nitrat. Die Retardationsfaktoren und Wiedererhalte (Tab. 14) sind gegenüber Uranin im Durchschnitt um 4 % erhöht. Die erhöhten Wiedererhalte sind wahrscheinlich auf Analysenfehler bei höheren Nitratkonzentrationen zurückzuführen (s. Kap. 6.1.).

Nitratabbau ist bei den untersuchten Wässern (aerob), dem vorliegenden Filtermaterial (keine Sulfidführung) und den festgestellten Aufenthaltszeiten des Tracers (t_t) nicht zu erwarten. Dies wird durch den Wiedererhalt von Nitrat, der bei den durchgeführten Untersuchungen im Mittel 104 % beträgt, bestätigt. Der Nitrattransport kann trotz der festgestellten geringfügigen Verzögerung ($R_t = 1,04$) als konservativ bezeichnet werden. Auch bei dem Tracer Nitrat sind keine systematischen Abweichungen zwischen Säulen- und Geländeversuchen festzustellen.

Nitrat liegt ebenso wie Chlorid zu über 99,9 % als Anion im Grundwasser vor. Adsorption und Desorption könnten für die geringfügige Retardierung des Nitrats verantwortlich sein.

KLOTZ (1982) erhält in Säulenversuchen an fluvioglazialen Kiesen für Nitrat einen den oben dargelegten Ergebnissen vergleichbaren Retardationsfaktor von 1,03 gegenüber $^3\text{H}^1\text{HO}$. In der gleichen Arbeit wird in Batch-Versuchen ein mittlerer K_d -Wert von 0,106 für Nitrat bestimmt. Auch dieser K_d -Wert führt nach Gleichung (21), wie bei Chlorid, zu einem erhöhten Retardationswert um 2,2 und steht auch hier mit den in Säulen- oder Geländeversuchen gemessenen Retardationswerten in einem Mißverhältnis.

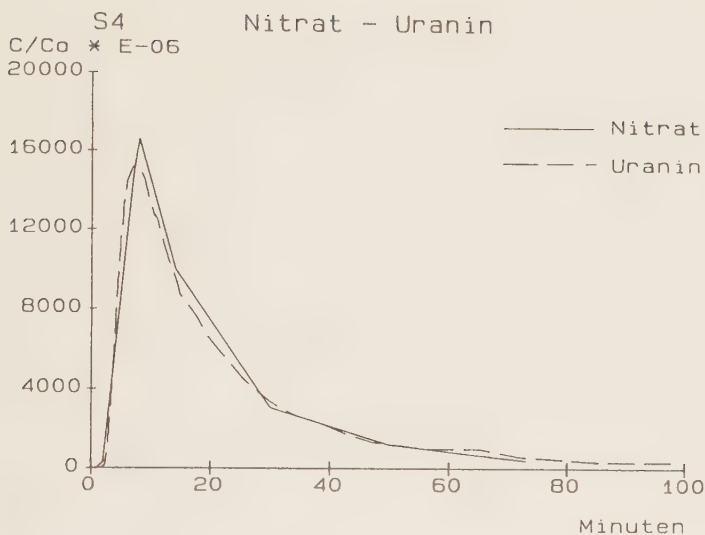


Abb. 25: Säulenversuch S4: Durchgangskurven von Nitrat und dem Referenztracer Uranin

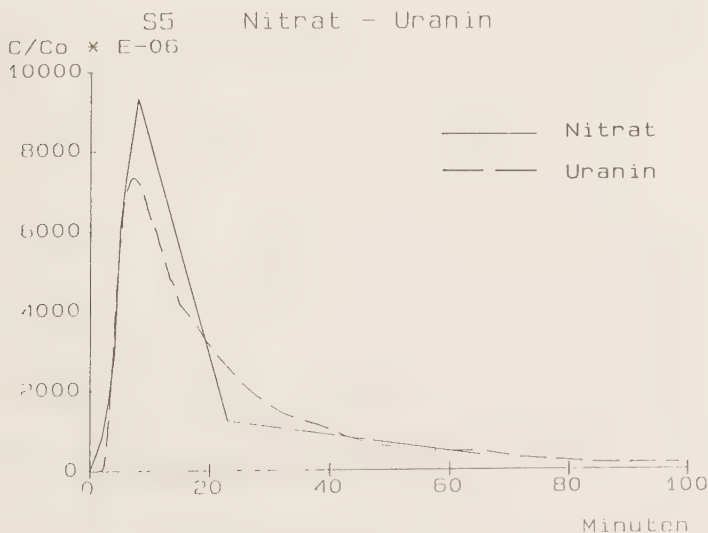


Abb. 26: Säulenversuch S5: Durchgangskurven von Nitrat und dem Referenztracer Uranin

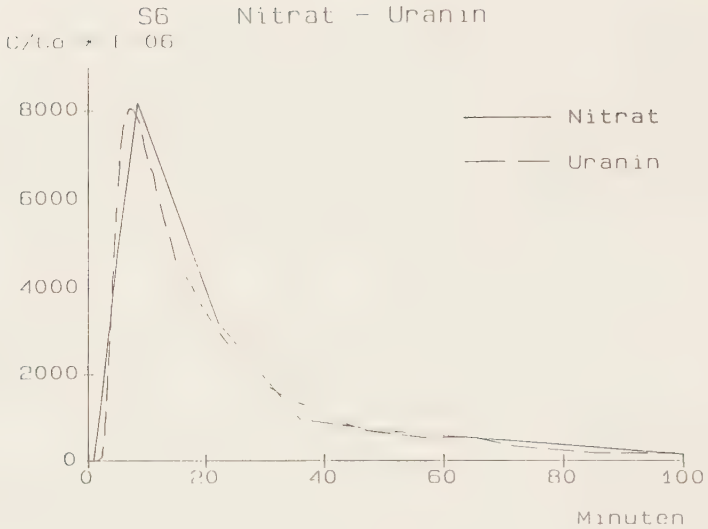


Abb. 27: Säulenversuch S6: Durchgangskurven von Nitrat und dem Referenztracer Uranin

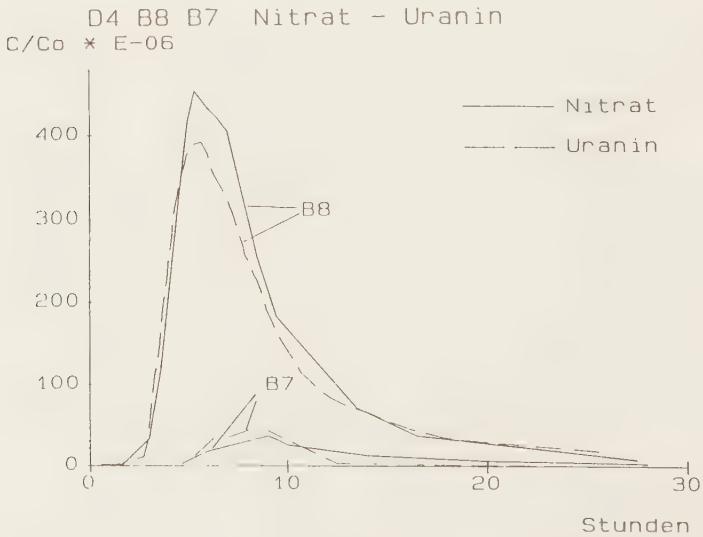


Abb. 28: Feldversuch D4: Durchgangskurven von Nitrat und dem Referenztracer Uranin (B8 nach 10 m und B7 nach 20 m Fließstrecke)

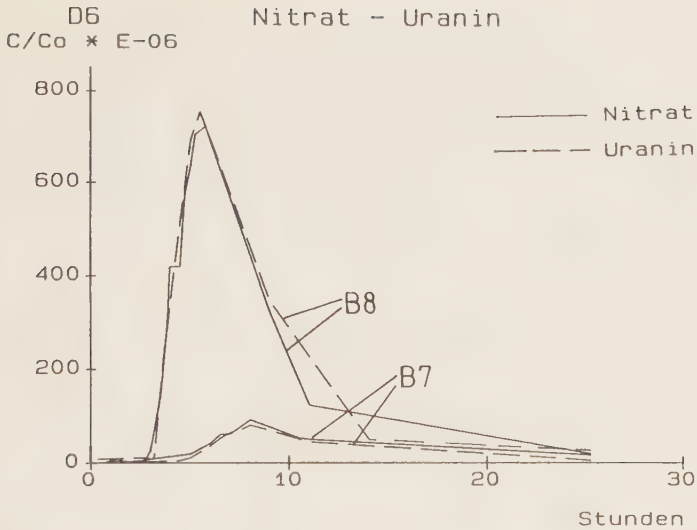


Abb. 29: Feldversuch D6: Durchgangskurven von Nitrat und dem Referenztracer Uranin (B8 nach 10 m und B7 nach 20 m Fließstrecke)

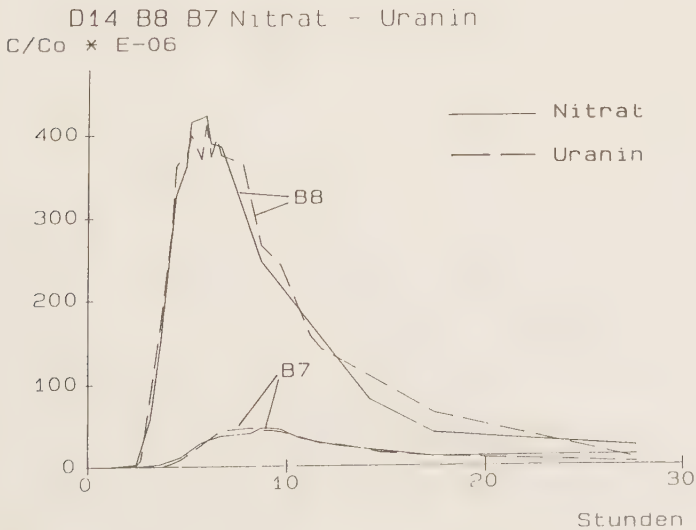


Abb. 30: Feldversuch D14: Durchgangskurven von Nitrat und dem Referenztracer Uranin (B8 nach 10 m und B7 nach 20 m Fließstrecke)

6.4. Sulfat als Tracer in fluvioglazialen Kiesen

Zum Ausbreitungsverhalten von Sulfat wurden zwei Säulen- (S7 und S9) und drei Geländeversuche (D3, D7 und D13) durchgeführt (s. Abb. 31 bis 35 und Tab. 15). Eine recht konstante Untergrundbelastung durch Sulfat lag im Grundwasser bei 20 mg/l und im entlüfteten Wasser bei 30 mg/l.

Versuch	x	Tracer	C ₀	D/v	t ₀	R _t	W
	[m]		[g/l]	bzw. (D/v) * [m]	t _t [h]		[%]
S7	1	UR		0,38	0,257		86
		SO ₄	0,86	0,32	0,227	0,88	95
S9	1	UR		0,3	0,221		97
		SO ₄	8,74	0,2	0,231	1,05	104
D3	10	UR		0,81	6,62		100
		SO ₄	137,7	0,85	6,69	1,01	100
	20	UR		1,1	9,03		100
		SO ₄	137,7	0,96	8,69	0,96	109
D7	10	UR		0,72	6,94		100
		SO ₄	44,2	0,65	6,68	0,96	105
	20	UR		0,96	9,02		100
		SO ₄	44,2	0,84	8,96	0,99	100
D13	10	UR		0,71	6,30		100
		SO ₄	237,9	0,5	6,24	0,99	108
	20	UR		1,1	10,54		100
		SO ₄	237,9	1,1	10,43	0,98	78
Mittelwerte (Sulfat):						0,98	100 %

Tab. 15: Markierungsergebnisse von Sulfat und dem Referenztracer Uranin in fluvioglazialen Kiesen (Abkürzungen s. Tab. 13)

Unabhängig von der Anfangskonzentration C_0 , der Fließstrecke x und der Versuchseinrichtung (Säulen- oder Geländeversuch) ergaben sich für Sulfat und Uranin ähnliche Konzentrationsverteilungen. In den Säulenversuchen liegt der mittlere Wiedererhalt (W) von Uranin unter dem des Sulfats ($W(\text{UR}) = 92\%$; $W(\text{SO}_4) = 100\%$); im Feldversuch stimmen die mittleren Wiedererhaltsraten von Sulfat und Uranin überein.

Im Vergleich zu den normierten Durchgangskurven von Uranin haben die des Sulfats häufig etwas höhere Maxima. Die Sulfatkonzentrationen sinken nach dem Maximum jedoch schneller gegen den Nullwert, wohingegen sich die Uraninkonzentration asymptotisch dem Nullwert nähert. Dieses unterschiedliche Verhalten bedingt Retardationsfaktoren von Sulfat, die im Mittel etwas kleiner als 1 sind ($R_t(\text{SO}_4) = 0,98$).

In den hier untersuchten, wassergesättigten fluvioglazialen Kiesen kann unter aeroben Bedingungen bei pH-Werten um 7 von einem konservativen Verhalten von Sulfat ausgegangen werden. Eine gegenüber Chlorid und Nitrat erhöhte Sorption von Sulfat, wie sie von SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL (1979) beobachtet wurde, konnte hier nicht festgestellt werden.

Der bei den durchgeführten Versuchen bestimmte mittlere Retardationsfaktor von Sulfat ist etwas kleiner als 1, was ein leichtes Vorseilen von Sulfat gegenüber Uranin bedeutet. Eine mögliche Begründung für diese Feststellung könnte eine geringere Sorption von Sulfat bei der Untergrundpassage sein. Thermodynamische Berechnungen (Kap. 5.4.) ergaben, daß Sulfat zu ca. 20 % in Form von ungeladenen Komplexen, v. a. als CaSO_4 und MgSO_4 , im Grundwasser vorliegt. Wenn auch die Sorption von Anionen im Grundwasserkörper in der Regel klein ist, so könnte doch diese Komplexbildung wegen der verringerten Sorptions- und Desorptionsprozesse zu einem ungehinderten Transport ungeladener Sulfatkomplexe führen, als in

der ionaren Form. Da Sorptionerscheinungen bei Uranin bekannt und durch Ladungseffekte zu erklären sind (mündl. Mitteilung von Herrn H. Behrens), könnte ein ungehinderter Sulfattransport ohne weiteres zum Vorseilen von Sulfat führen.

Diese Annahme des Einflusses der Speziesverteilung bei den durchgeführten Versuchen würde auch durch das geringfügig retardierte Transportverhalten von Chlorid und Nitrat bestätigt werden, da diese Tracer fast vollständig ionar im Wasser vorliegen.

Da die festgestellten Unterschiede in den Transportgeschwindigkeiten der Tracer Sulfat, Uranin, Chlorid bzw. Nitrat gering sind, müssen zur Abschätzung des Einflusses der Speziesverteilung beim Transport dieser Tracer weitere Untersuchungen - z. B. auf längeren Fließstrecken - durchgeführt werden.

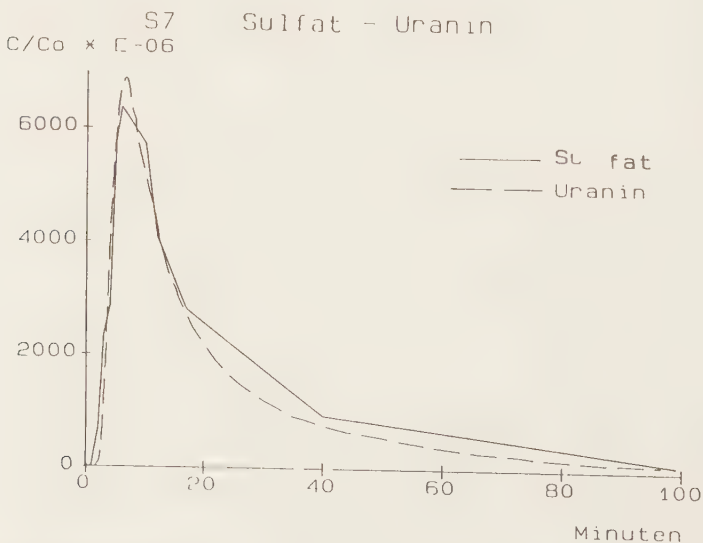


Abb. 31: Säulenversuch S7: Durchgangskurven von Sulfat und dem Referenztracer Uranin

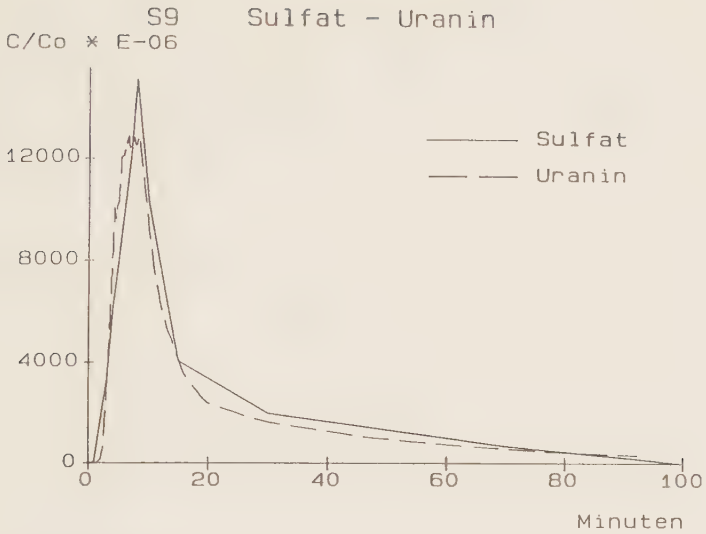


Abb. 32: Säulenversuch S9: Durchgangskurven von Sulfat und dem Referenztracer Uranin

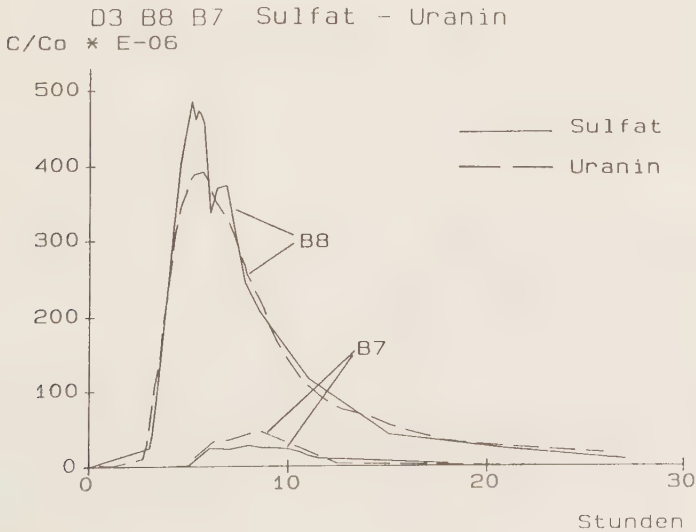


Abb. 33: Feldversuch D3: Durchgangskurven von Sulfat und dem Referenztracer Uranin (B8 nach 10 m und B7 nach 20 m Fließstrecke)

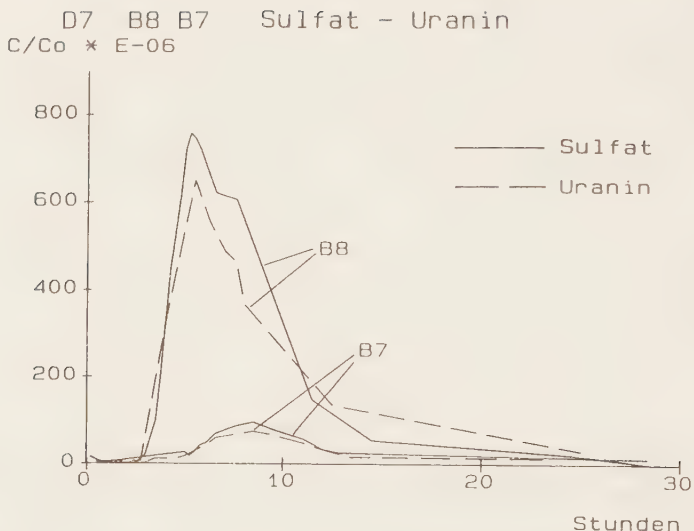


Abb. 34: Feldversuch D7: Durchgangskurven von Sulfat und dem Referenztracer Uranin (B8 nach 10 m und B7 nach 20 m Fließstrecke)

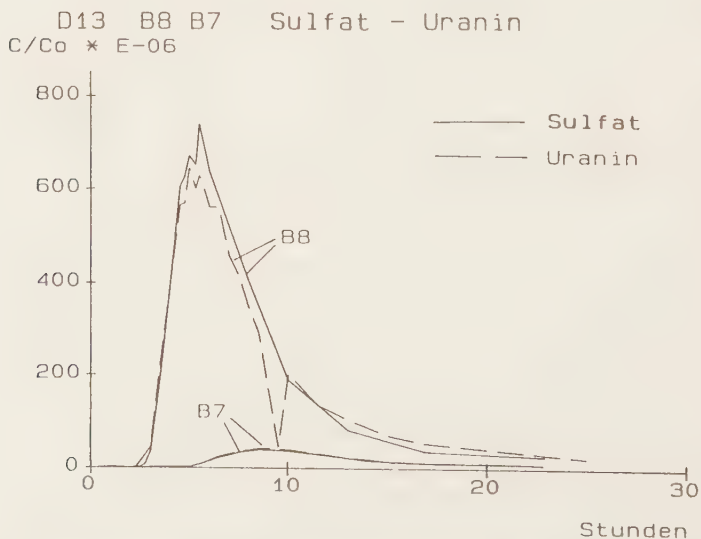


Abb. 35: Feldversuch D13: Durchgangskurven von Sulfat und dem Referenztracer Uranin (B8 nach 10 m und B7 nach 20 m Fließstrecke)

6.5. Phosphat als Tracer in fluvioglazialen Kiesen

Das Ausbreitungsverhalten von Phosphat wurde anhand von je zwei Säulen- und Geländeversuchen (Abb. 37 bis 41 und Tab 16) untersucht. Zusätzlich wurden Batch-Versuche durchgeführt (Abb. 36 und Tab.. 17).

Versuch	x [m]	Tracer	C ₀ [g/l]	D/v bzw. (D/v)* [m]	t ₀ t _t [h]	R _t	W [%]
S20	1	UR		0,32	0,364		81
		PO ₄	0,25	0,90	0,476	1,3	44
S21	1	UR		0,31	0,727		95
		PO ₄	2,54	0,25	0,683	0,94	87
D16	10	UR		0,65	8,73		100
		PO ₄	59,09	4,0	23,5	2,7	41
D17	10	UR		0,76	7,84		100
		PO ₄	162,28	1,1	9,82	1,3	80
	20	UR		1,4	11,1		100
		PO ₄	162,28	2,4	18,5	1,7	55

Tab. 16: Markierungsergebnisse von Phosphat und dem Referenztracer Uranin in fluvioglazialen Kiesen (Abkürzungen s. Tab.13)

Die Maxima der normierten Phosphatdurchgänge betragen je nach Anfangskonzentration bei der Impfung nur die Hälfte bis ein Zehntel derer des konservativen Tracers Uranin. Die Retardationsfaktoren nehmen mit zunehmender Eingabemenge ab und mit der Fließstrecke zu (nach Versuch D17 mit 20 m Fließstrecke). Die Wiedererhaltsraten zeigen hierzu jeweils eine entgegengesetzte Abhängigkeit. Die höchste im Nachweisbrunnen B8 gemessene Konzentration betrug 6 mg/l (Versuch D16) bzw. 42 mg/l (Versuch D17).

Im Säulenversuch erfolgt der erste Phosphatnachweis gleichzeitig mit dem ersten Nachweis von Uranin; die Konzentration von Phosphat erreicht ihr Maximum geringfügig früher (S20) bzw. zeitgleich mit Uranin (S21).

Nach den Ergebnissen der Batch-Versuche fällt der Sorptionskoeffizient (R_s) von Phosphat mit steigender Anfangskonzentration. Bei hohen Anfangskonzentrationen kommt es demnach nicht zur quantitativen Ausfällung bzw. Sorption von Phosphat. Die Gleichgewichtseinstellung ist nach 5 h noch nicht abgeschlossen (s. Abb. 36 und Tab. 17, $R_s(t)$) und erfolgt damit langsam im Vergleich zu anderen reaktiven Tracern (vergl. Cadmium, Kap. 6.9.). In der Kontrollprobe ohne Sediment (Ba8) stellt sich bei einer Anfangskonzentration von 14,8 mg/l nach 245 h eine Konzentration von 9,9 mg/l ein. Dieser Wert liegt wahrscheinlich im Bereich der maximalen Phosphatlöslichkeit im Dornacher Grundwasser.

Tracer	Versuch Nr.	C_0 [mg/l]	$R_s(t)$ $t=0,08$ h	$R_s(t)$ $t=5,0$ h	R_s $t=245$ h
PO ₄	Ba1,2	2,0	3,3	>46	>46
PO ₄	Ba3,4	14,8	1,9	11,9	50
PO ₄	Ba5,6	147,8	0,8	2,0	6,9

Tab. 17: Ergebnisse von Batch-Sorptions-Versuchen mit Phosphat (C_0 = Anfangskonzentration, R_s = Sorptionskoeffizient im Gleichgewicht, $R_s(t)$ = entsprechender Koeffizient nach Zeit t)

Die Phosphatlöslichkeit wird in natürlichen Wässern durch die Bildung von Hydroxyapatit ($Ca_5(OH)(PO_4)_3$), Strengit ($Fe_2PO_4 \cdot 2H_2O$) und Varisit ($AlPO_4 \cdot 2H_2O$) begrenzt (FREEZE & CHERRY 1979, BALL et al. 1987). Im Grundwasser Dornach wurde für Phosphat eine Löslichkeit von 14 mg/l und

im entlüfteten Wasser von 0,1 mg/l berechnet (s. Kap. 5.4.). Bei Gelände- und Laborversuchen muß demnach davon ausgegangen werden, daß Phosphat in den vorliegenden Wässern zum Teil ausfällt. Dies konnte für die eingesetzten Phosphatkonzentrationen auch in Standzylinderuntersuchungen mit den Versuchswässern nachgewiesen werden.

Die geringen Wiedererhaltsraten (s. Tab. 16) lassen auf eine Immobilisierung von Phosphat bei der Untergrundpassage schließen. Stellte die Tracerlöslichkeit einen den Tracertransport begrenzenden Faktor dar, wäre eine Abnahme des Wiedererhalts mit steigender Eingabekonzentration zu erwarten. Fände nach der Ausfällung zudem eine Rücklösung von ausgefallenem Tracer durch nachströmendes Grundwasser statt, so würde der Retardationsfaktor in der Regel mit steigender Anfangskonzentration zunehmen (s. Tab. 8). Analog dazu würde sich in Batch-Versuchen der Sorptionskoeffizient bei überschrittener Löslichkeit und bei erhöhter Anfangskonzentration vergrößern. Bei den durchgeführten Versuchen verhält sich Phosphat jedoch jeweils entgegengesetzt. Es ergeben sich bei höheren Anfangskonzentrationen:

- kleinere Retardationsfaktoren
- höhere Wiedererhaltswerte
- kleinere Sorptionskoeffizienten.

Es muß deswegen davon ausgegangen werden, daß Phosphat unter den vorliegenden Versuchsbedingungen auch in Konzentrationen über der Löslichkeitsgrenze in Lösung bleibt und transportiert wird.

Wegen des stöchiometrischen Überschusses an Phosphationen bei der Tracereingabe gegenüber den bei der Bildung fester Mineralphasen beteiligten Kationen ist die Einstellung der maximalen Löslichkeit dieses Tracers im Grundwasser nicht sofort möglich. Dies hat, für einen Teil der Fließstrecke, den Transport von Phosphat in Konzentrationen zur Folge, die

nicht mit der chemischen Zusammensetzung des Grundwassers im Gleichgewicht stehen. Dies kann auch durch folgende Beobachtung gezeigt werden: Würde die Phosphatkonzentration im Eingabebrunnen durch die maximale Löslichkeit (s. o.) begrenzt werden, so müßten die am Nachweisbrunnen auftretenden Konzentrationen wegen der hydrodynamischen Dispersion wesentlich geringer sein, als die maximal nachgewiesenen Konzentrationen von 6 mg/l (D16) bzw. 42 mg/l (D17). Diese Annahme wird durch die im Batch-Versuch beobachtete langsame Reaktionskinetik gestützt.

Das Transportverhalten von Phosphat wird demnach von Sorptions- und Desorptionsprozessen sowie von einer verzögerten Gleichgewichtseinstellung bestimmt. Schließlich tritt, wie die Wiedererhaltsraten zeigen, auch eine gewisse Immobilisierung von Phosphat durch irreversible Sorption und Fällung auf (s. Tab. 16).

MANSELL et al. (1977) interpretieren die bei gesättigtem und ungesättigtem Fließen erhaltenen Durchgangskurven von Phosphat in ähnlicher Weise. Sie gehen von der Konvektions-Dispersionsgleichung aus und führen einen irreversiblen Senkenterm und einen nichtlinearen, reversiblen, kinetischen Adsorptions-Desorptionsterm ein und erreichen damit eine sehr gute Anpassung der gerechneten zur experimentell ermittelten Phosphat-Durchgangskurve.

Gerade dieses Beispiel zeigt die Problematik, das Transportverhalten von Stoffen, die einer langsamen Reaktionskinetik in ihrem Lösungs- und Sorptionsverhalten unterliegen, selbst beim Vorliegen von Geländeversuchen zu verallgemeinern. Für das Transportverhalten von Phosphat wären deswegen weiterführende Labor- und Geländeversuche erforderlich. Dies schließt die Frage nach einer allgemeinen Übertragung von entsprechenden Ergebnissen aus Labor- auf Geländebedingungen ein.

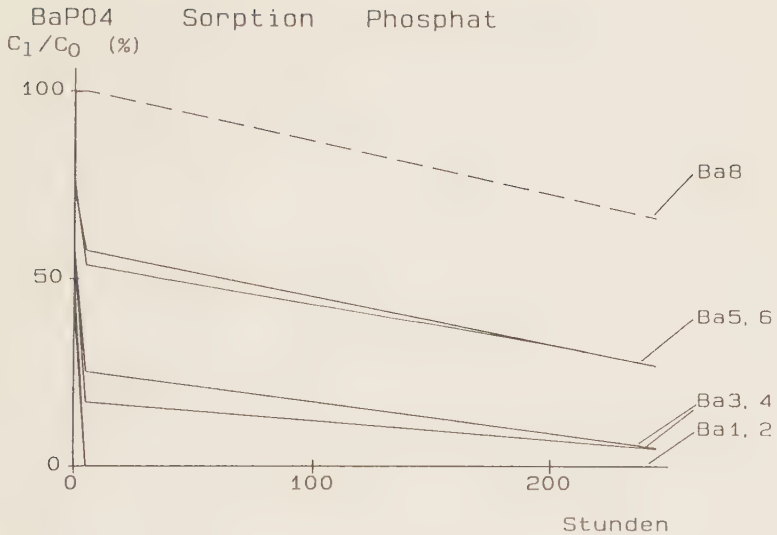


Abb. 36: Batch-Versuch: Sorption Phosphat (Punkte durch Hilfslinien verbunden; Ba8 = Kontroll-Ansatz ohne Sediment bei mittleren Anfangskonzentrationen)

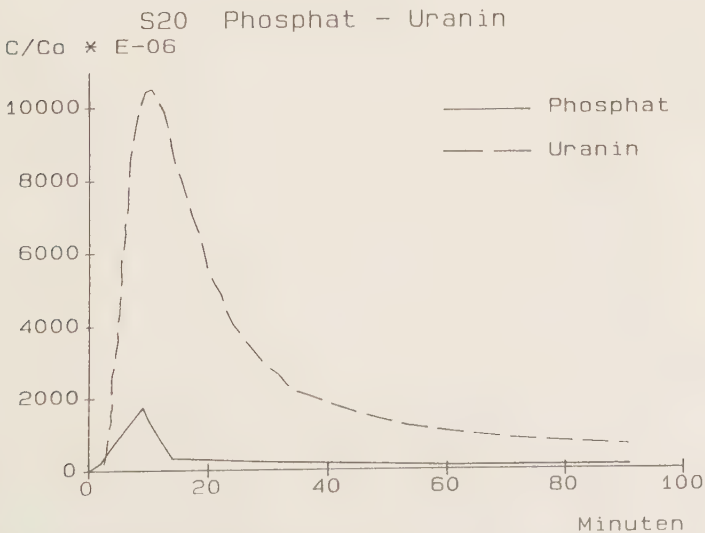


Abb. 37: Säulenversuch S20: Durchgangskurven von Phosphat und dem Referenztracer Uranin

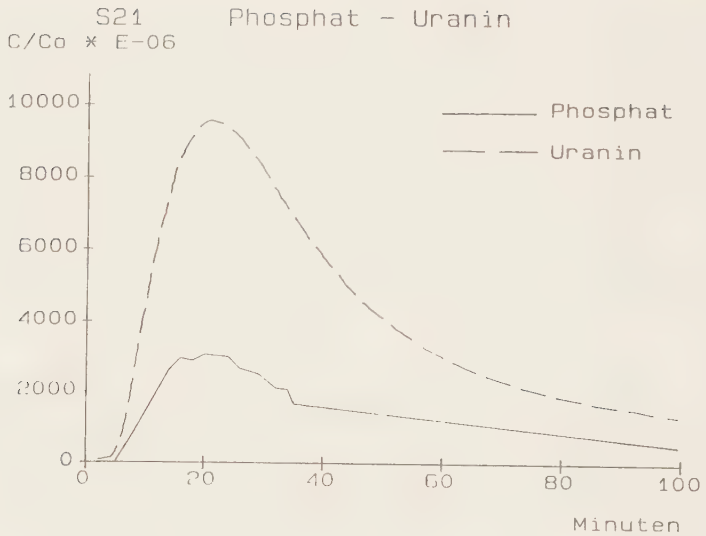


Abb. 38: Säulenversuch S21: Durchgangskurven von Phosphat und dem Referenztracer Uranin

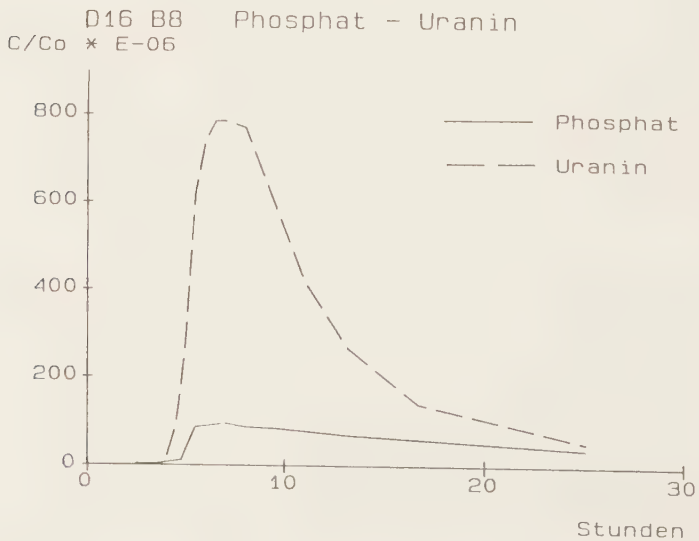


Abb. 39: Feldversuch D16: Durchgangskurven von Phosphat und dem Referenztracer Uranin (B8 nach 10 m Fließstrecke)

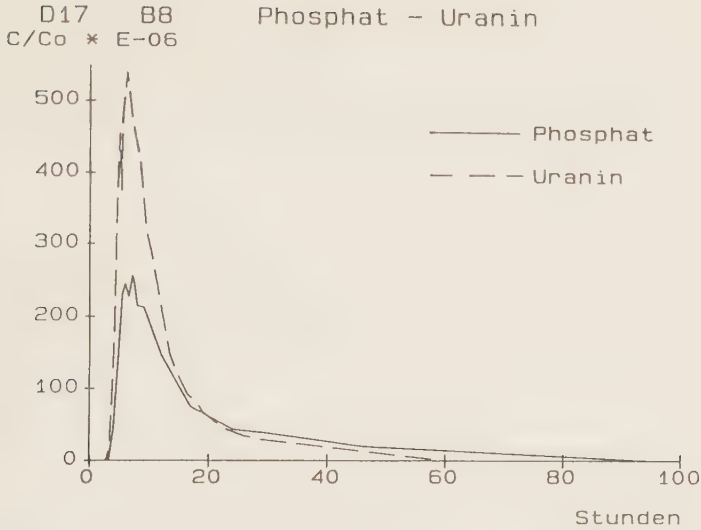


Abb. 40: Feldversuch D17: Durchgangskurven von Phosphat und dem Referenztracer Uranin (B8 nach 10 m Fließstrecke)

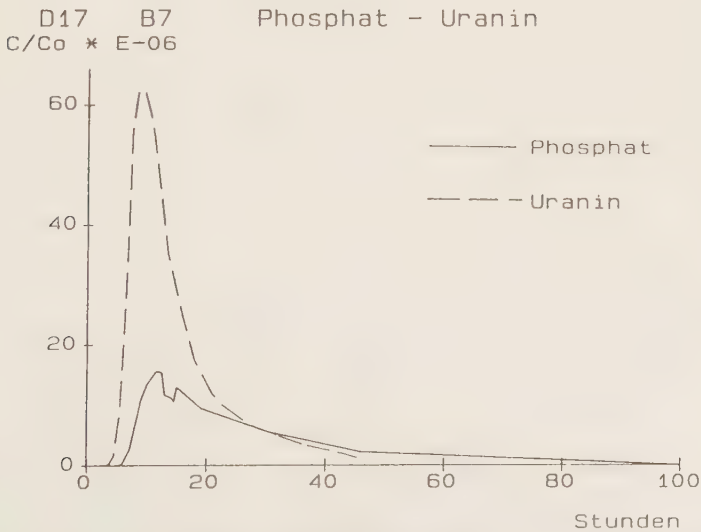


Abb. 41: Feldversuch D17: Durchgangskurven von Phosphat und dem Referenztracer Uranin (B7 nach 20 m Fließstrecke)

6.6. Fluorid als Tracer in fluvioglazialen Kiesen

Es wurden je zwei Säulen- und Geländeversuche (Abb. 43 bis 45 und Tab. 18) sowie Batch-Versuche mit Fluorid durchgeführt (Abb. 42 und Tab. 19).

Die stoffspezifische Dispersivität $(D/v)^*$ von Fluorid ist gegenüber Uranin stark erhöht. Die auf die Anfangskonzentrationen (C_0) bezogenen Durchgangskurven des Fluorids (Abb. 43 bis 45) zeigen gegenüber denen des Referenztracers Uranin wesentlich flachere Maxima und einen langsameren Konzentrationsabfall. Eine Erhöhung der Anfangskonzentration von 44 g/l auf 110 g/l ergibt in den Geländeversuchen höhere relative Konzentrationsmaxima und einen höheren Wiedererhalt; der Retardationsfaktor wird jedoch kleiner. Bei größerer Fließstrecke (20 m) werden höhere Retardationsfaktoren festge-

Versuch	x [m]	Tracer	C_0 [g/l]	D/v bzw. $(D/v)^*$ [m]	t_0 t_t [h]	R_t	W [%]
S22	1	UR		0,32	0,76		95
		F	0,19	0,57	1,18	1,6	87
S23	1	UR		-	1,21		91
		F	3,78	-	1,75	1,4	71
D15	10	UR		0,72	6,57		100
		F	44,46	9,4	44,2	6,7	37
	20	UR		1,2	11,10		100
		F	44,46	30	133	12	47
D18	10	UR		0,80	7,84		100
		F	110,35	1,3	10,5	1,3	53
	20	UR		1,0	10,6		100
		F	110,35	14	62,0	5,8	65

Tab. 18: Markierungsergebnisse von Fluorid und dem Referenztracer Uranin in fluvioglazialen Kiesen (Abkürzungen s. Tab. 13)

stellt als bei kürzerer Fließstrecke (10 m). In den Säulenversuchen ergeben sich, gemessen an der kurzen Fließstrecke, relativ große Retardationsfaktoren im Vergleich zu Geländeversuch D18 bei 10 m Fließstrecke. Der Einfluß der Anfangskonzentration auf den Retardationsfaktor und Wiedererhalt wird hier nicht so deutlich wie bei den Feldversuchen.

Batch-Versuche zeigen, daß die Fluoridkonzentrationen im Gleichgewicht (nach 245 h) ebenso wie die Sorptionskoeffizienten (s. Tab. 19) von den Anfangskonzentrationen abhängig sind. Bei niedriger Anfangskonzentration ist der Sorptionskoeffizient am größten, bei der mittleren Anfangskonzentration (Ba3,4) am kleinsten. Der erneute Anstieg der Sorptionskoeffizienten bei noch höheren Anfangskonzentrationen ist auf ein Überschreiten der Löslichkeit von Fluorid (Ba5,6) zurückzuführen. Im Kontrollversuch (Ba8 C_0 = 18,5 mg/l ohne Filtermaterial) stellt sich eine Gleichgewichtskonzentration von 15,6 mg/l ein. Die Gleichgewichtseinstellung erfolgt vor allem bei hohen Anfangskonzentrationen (Ba5,6) relativ langsam und ist nach 5 Stunden noch nicht vollständig abgeschlossen.

Die Löslichkeit von Fluorid im Grundwasser wird vor allem durch die Bildung von Fluorit (CaF_2) und in Anwesenheit von Phosphat durch Fluorapatit ($Ca_5(PO_4)_3F$) begrenzt. Für

Tracer	Versuch Nr.	C_0 [mg/l]	$R_s(t)$ $t=0,08$ h	$R_s(t)$ $t=5,0$ h	R_s $t=245$ h
F	Ba1,2	3,8	0,7	7,7	12,1
F	Ba3,4	18,5	0,05	1,3	2,4
F	Ba5,6	165,7	1,8	2,8	5,5

Tab. 19: Ergebnisse von Batch-Sorptions-Versuchen mit Fluorid (C_0 = Anfangskonzentration, R_s = Sorptionskoeffizient im Gleichgewicht, $R_s(t)$ = entsprechender Koeffizient nach Zeit t)

das Grundwasser in Dornach wurde eine Fluoridlöslichkeit von ca. 20 mg/l, für das entlüftete Wasser eine solche von ca. 6 mg/l berechnet (s. Kap. 5.4.). Im Batch-Behälter ohne Sediment wurde eine Fluoridlöslichkeit von 15,6 mg/l im Dornach-Grundwasser ermittelt. Bei den verwendeten Anfangskonzentrationen sind demnach Ausfällungen, wie sie auch in Standzylinderversuchen beobachtet wurden, zu erwarten.

Wie bei den Phosphatmarkierungen deuten die Abhängigkeiten von Wiedererhalt, Retardationsfaktor und Konzentration im Nachweisbrunnen von den bei den Markierungen eingesetzten Anfangskonzentrationen darauf hin, daß die Löslichkeit sowie Sorptions- und Desorptionsprozesse mit unvollständiger Gleichgewichtseinstellung das Transportverhalten von Fluorid beeinflussen. Die langsame Reaktionskinetik (s. Batch-Versuche) führt wie bei Phosphat zur unvollständigen Ausfällung von Fluoridverbindungen auf den untersuchten Fließstrecken.

Die vor allem bei Geländeversuchen erhebliche Immobilisierung (Wiedererhalt um 50 %) ist auf Ausfällung und Sorption zurückzuführen. Wegen der geringen Löslichkeit von Fluorid im entlüfteten Wasser wäre in den Laborversuchen ein niedrigerer Wiedererhalt zu erwarten gewesen. Tatsächlich werden aber höhere Wiedererhalte festgestellt. Dies ist durch die geringen Calciumgehalte im entlüfteten Wasser und die dadurch noch stärker verzögerte Gleichgewichtseinstellung zu erklären.

KLOTZ (1982) ermittelte für Fluorid in Durchlaufssäulen mit fluvioglazialen Kiesen einen Retardationsfaktor $R_t = 2,54$ (bei einer Anfangskonzentration von 19 g/l), als K_d -Wert wird 1,55 (bei einer Anfangskonzentration von $19 \cdot 10^{-3}$ g/l) angegeben. Dies entspricht nach Gleichung 21 einem Retardationsfaktor von 18,1 (bei $\gamma = 2,2 \text{ g/cm}^3$ und $n = 0,2$), der wie im Falle von Chlorid und Nitrat weit über den tatsächlich in Gelände- und Säulenversuchen ermittelten Retardationsfaktoren liegt.

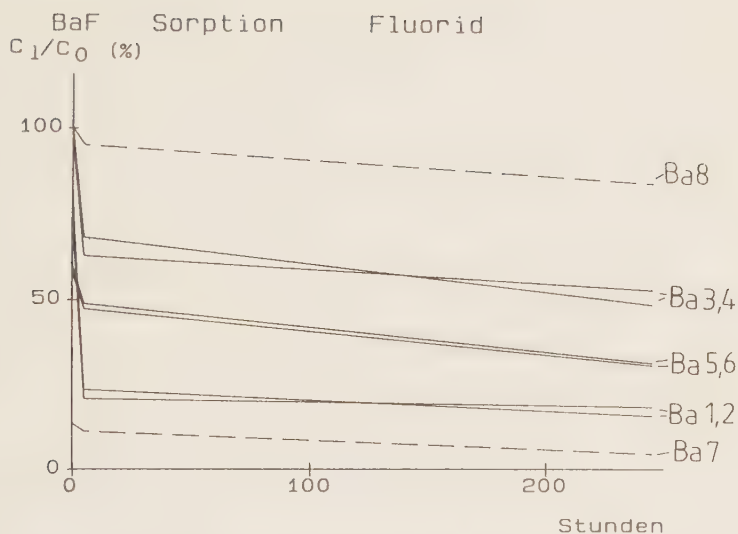


Abb. 42: Batch-Versuch: Sorption Fluorid (Punkte durch Hilfs-
 linien verbunden; Ba8 = Kontroll-Ansatz ohne Sedi-
 ment bei mittlerer Anfangskonzentration)

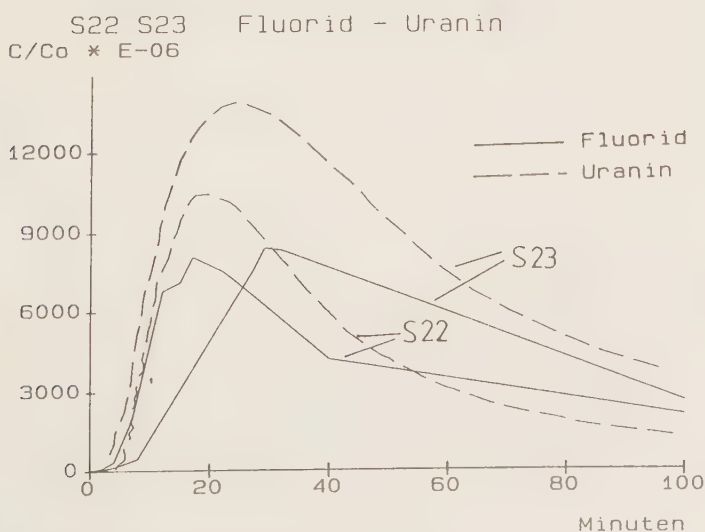


Abb. 43: Säulenversuch S22 und S23: Durchgangskurven von
 Fluorid und dem Referenztracer Uranin

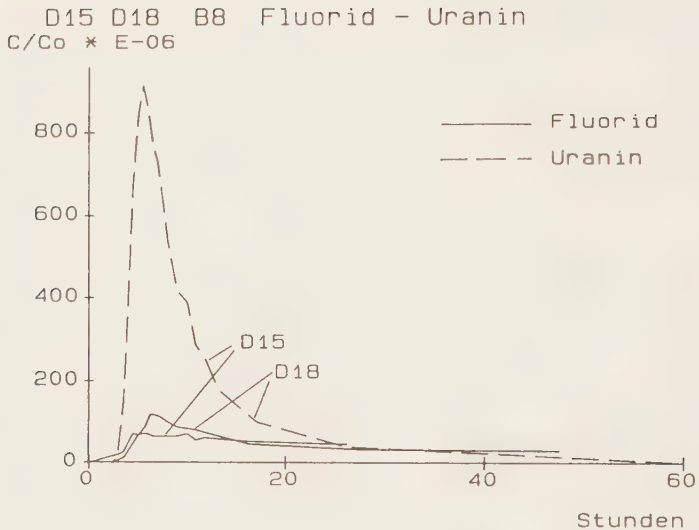


Abb. 44: Feldversuch D15 und D18: Durchgangskurven von Fluorid und dem Referenztracer Uranin (B8 nach 10 m Fließstrecke)

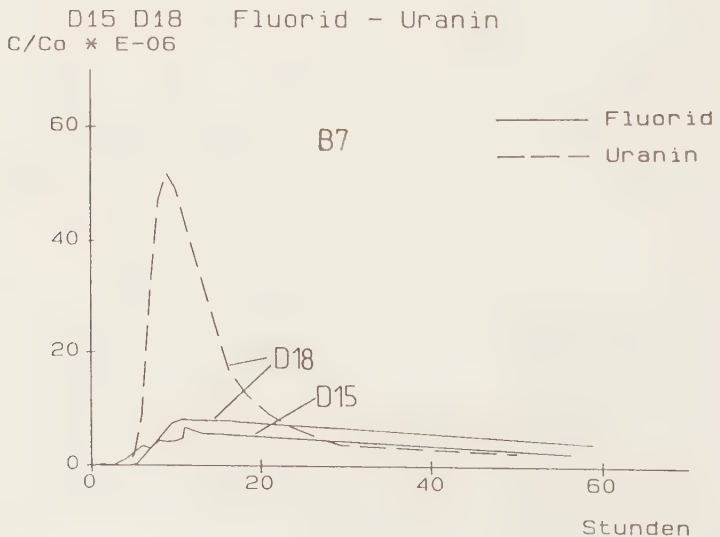


Abb. 45: Feldversuch D15 und D18: Durchgangskurven von Fluorid und dem Referenztracer Uranin (B7 nach 20 m Fließstrecke)

6.7. Kalium als Tracer in fluvioglazialen Kiesen

Zum Transportverhalten von Kalium wurden zwei Geländeversuche (D8 und D17) durchgeführt. Eine Untergrundbelastung von ca. 0,5 mg Kalium /l mußte dabei berücksichtigt werden. Der Markierungsversuch D8 konnte wegen zu geringer Konzentrationsunterschiede zur Untergrundbelastung nur für die Fließstrecke von 10 m ausgewertet werden. Die normierten Durchgangskurven von Kalium weisen ein flaches Maximum und einen langsamen Konzentrationsabfall nach dem Maximum auf (s. Abb. 46 bis 48). Die Maxima der Kaliumdurchgänge in den Nachweisbrunnen treten verzögert gegenüber denen von Uranin auf.

Versuch	x	Tracer	C ₀ [g/l]	D/v bzw. (D/v)* [m]	t ₀ t _t [h]	R _t	W [%]
D8	10	UR K	32,78	0,72 4,0	6,86 20,2	3,8	100 91
D17	10	UR K	135,48	0,76 2,9	7,84 21,82	2,8	100 89
	20	UR K	135,48	1,4 3,2	11,10 29,4	2,7	100 94
Mittelwerte (Kalium):						3,06	91 %

Tab. 20: Markierungsergebnisse von Kalium und dem Referenztracer Uranin in fluvioglazialen Kiesen (Abkürzungen s. Tab. 13)

Die stoffspezifischen Dispersivitäten (D/v)* und die Aufenthaltzeiten (t_t) von Kalium (s. Tab. 19) liegen deutlich höher als bei Uranin. Der Wiedererhalt von Kalium lag bei durchschnittlich 91 %.

Kalium wird beim Durchfließen des Grundwasserkörpers deutlich retardiert. Die Retardationsfaktoren betragen im Mittel 3,06. Die Form der Durchgangskurven (flaches Maximum, danach langsames Absinken der Konzentration) läßt auf wirksame Sorptions- und Desorptionsprozesse schließen, zumal Kalium aufgrund seiner Löslichkeit und der hier eingesetzten Anfangskonzentrationen nicht ausfällt. Die beiden mit Kalium als Tracer durchgeführten Geländeversuche lassen auf eine Abnahme des Retardationsfaktors bei zunehmender Anfangskonzentration schließen. Der Wiedererhalt ist dabei offensichtlich unabhängig von der Anfangskonzentration. Die Sorption von Kalium ist daher innerhalb der Beobachtungszeit nahezu vollständig reversibel. Unabhängig von der Länge der Fließstrecke sind nach Versuch D17 unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen (s. Kap. 6.1.) sowohl der Wiedererhalt als auch die Retardation.

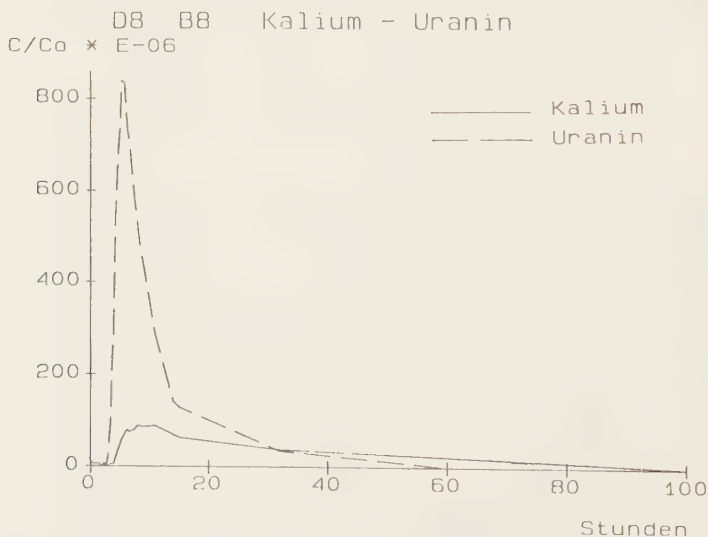


Abb. 46: Feldversuch D8: Durchgangskurven von Kalium und dem Referenztracer Uranin (B8 nach 10 m Fließstrecke)

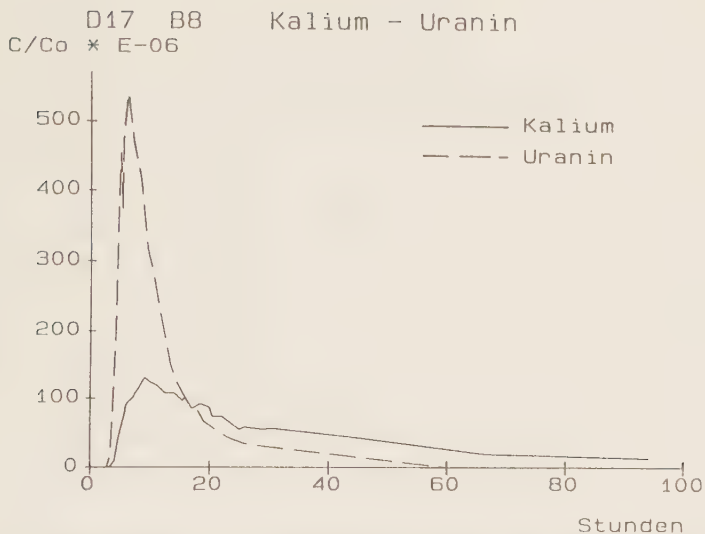


Abb. 47: Feldversuch D17: Durchgangskurven von Kalium und dem Referenztracer Uranin (B8 nach 10 m Fließstrecke)

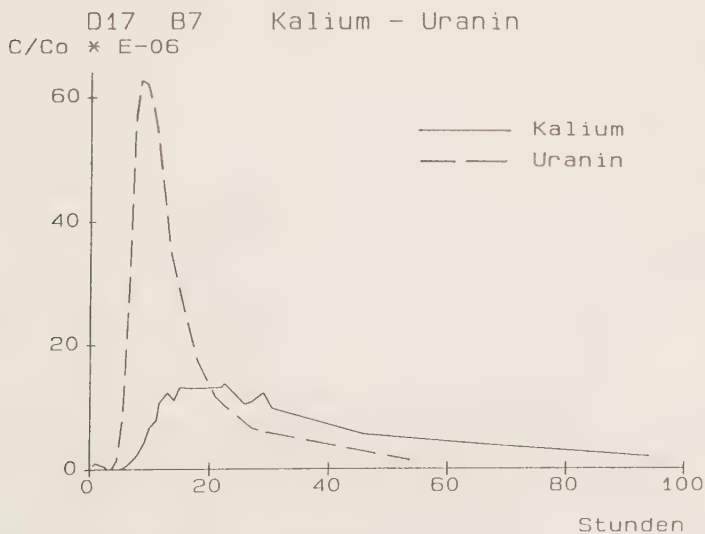


Abb. 48: Feldversuch D17: Durchgangskurven von Kalium und dem Referenztracer Uranin (B7 nach 20 m Fließstrecke)

6.8. Arsen als Tracer in fluvioglazialen Kiesen

Zum Ausbreitungsverhalten von Arsen wurden zwei Gelände- und ein Laborversuch (Abb. 49 bis 51 und Tab. 21) durchgeführt.

Bei den normierten Durchgangskurven zeigt sich für Arsen ein insgesamt niedrigerer Kurvenverlauf als beim konservativen Referenztracer Uranin (Abb. 49 bis 50). Auffallend sind die in Brunnen B8 beobachteten schmalen Konzentrationsspitzen im Konzentrationsmaximum. Dadurch ergeben sich bei den unter besonderer Berücksichtigung des Hauptdurchgangs durchgeführten Anpassungsrechnungen kleine stoffspezifische Dispersivitäten im Vergleich zum konservativen Uranin.

Versuch	x [m]	Tracer	C ₀ [g/l]	D/v bzw. (D/v)* [m]	t ₀ t _t [h]	R _t	W [%]
S10	1	UR		0,5	0,25		97
		As	0,009	0,1	0,16	0,64	50
D1	10	UR		0,6	6,16		100
		As	1,92	0,3	6,24	1,01	65
	20	UR		0,9	9,12		100
		As	1,92	0,6	8,92	1,07	45
D12	10	UR		0,7	6,55		100
		As	0,41	0,6	6,93	1,06	39

Tab. 21: Markierungsergebnisse von Arsen und dem Referenztracer Uranin in fluvioglazialen Kiesen (Abkürzungen s. Tab. 13)

Der Wiedererhalt von Arsen bezüglich Uranin beträgt bei den Geländeversuchen im Mittel 50 %. Die Arsendurchgangskurve aus dem Säulenversuch hat ihren Schwerpunkt vor dem des Uranins. Während der Anstieg gleich dem des Uranins verläuft, fällt die Arsenkonzentration noch vor dem Maximum des Uranins sehr schnell ab. Es ergibt sich daraus rechnerisch ein Retardationsfaktor von 0,64.

Arsen kann je nach pH- und Eh-Bedingungen in ungewöhnlich vielen Speziesformen im Wasser auftreten. Die in den Versuchswässern bei pH = 7,4 und Eh = 0,5 V häufigsten Arsen-spezies sind HAsO_4^{2-} und H_2AsO_4^- (s. Tab. 12). Das in die Versuchswässer zugegebene Arsen(III)oxid wird gemäß Gleichungen 24 und 25 umgesetzt.



Die Löslichkeit von Arsen im eisenarmen Wasser wird nach Wateq4F (BALL et al. 1987) durch Arsenolit, Claudetit (beides As_4O_6) bzw. Calciumarsenat ($\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) auf ca. 10 g/l begrenzt. Bei pH-Werten um 4 wurden durch ANDERSON & GEDDA (1981) Arsengehalte im Grundwasser von über 2 g/l beobachtet. Auch in Standzylinderuntersuchungen mit Dornach-Grundwasser wurde bei Arsenkonzentrationen bis 2 g/l As_2O_3 kein Niederschlag festgestellt.

In den Geländeversuchen - bei einer Anfangskonzentration von 1,9 g/l - betrug die maximale Konzentration in den Nachweisbrunnen 1,0 mg/l in 10 m und 0,07 mg/l in 20 m Entfernung vom Eingabebrunnen. Bei hoher Anfangskonzentration trat auf der Fließstrecke von 10 m keine nennenswerte Retardierung auf, der Wiedererhalt betrug 65 % und nahm mit der Fließstrecke weiterhin ab. Bei niedrigeren Anfangskonzentrationen (D12) erhöhte sich die Retardierung ($R_t = 1,06$) geringfügig. Der Wiedererhalt war gegenüber Versuch D1 (Fließstrecke 10 m) etwas vermindert.

Der im Säulenversuch bestimmte Retardationsfaktor von 0,64 ist mit der Theorie des Dispersionsmodells für homogene Filtermedien nicht zu erklären. Nimmt man jedoch bei einem nicht homogenen Filtermedium einen porenselktiven Transport in Zusammenhang mit einer langsamen Sorptionskinetik von Arsen

an, repräsentiert der vordere Teil der Durchgangskurve im wesentlichen die schnellen Fließwege und der hintere Teil die langsamen Fließwege. Es wird angenommen, daß durch relativ langsame, irreversible Sorption die Tracerkonzentration in feinporigen Fließwegen durch größere Sorptionsflächen und längere Aufenthaltszeit stärker reduziert wird als dies in Grobporen der Fall ist. Möglicherweise führen im Geländeversuch dieselben Prozesse, die im Säulenversuch zu dem geringen Retardationsfaktor führten, zu den beobachteten schmalen Konzentrationsspitzen. Aus den Ergebnissen der Markierungen mit Arsen läßt sich folgern, daß die Desorption von sorbiertem Arsen wegen der geringen festgestellten Retardierung des Arsentransports von untergeordneter Bedeutung ist.

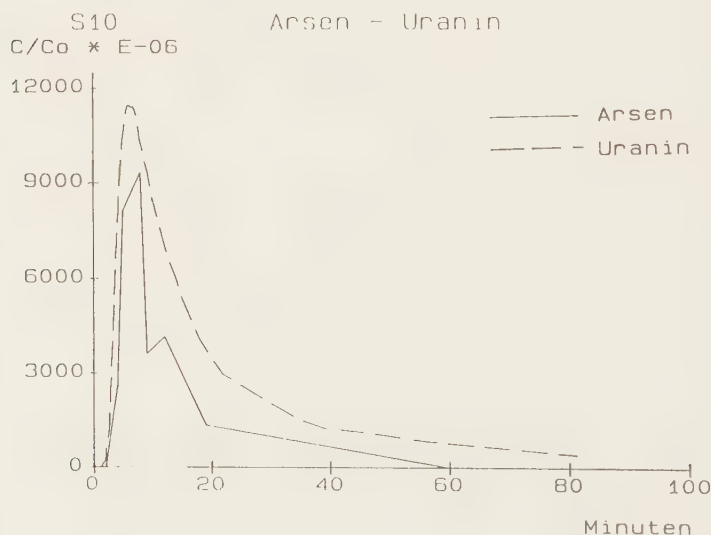


Abb. 49: Säulenversuch S10: Durchgangskurven von Arsen und dem Referenztracer Uranin

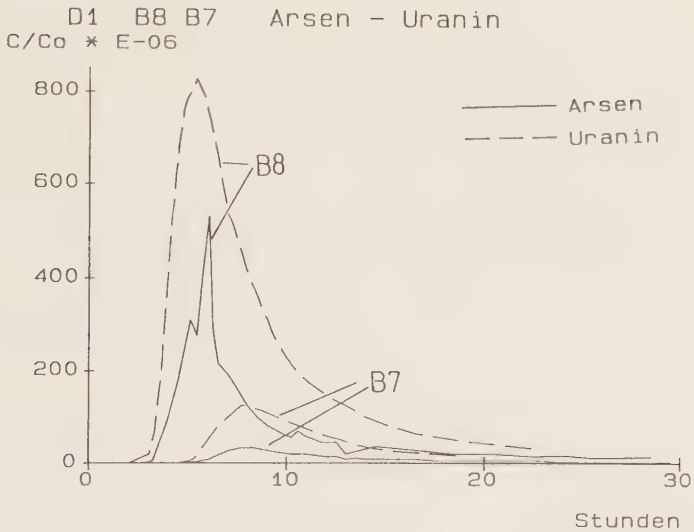


Abb. 50: Feldversuch D1: Durchgangskurven von Arsen und dem Referenztracer Uranin (B8 nach 10 m und B7 nach 20 m Fließstrecke)

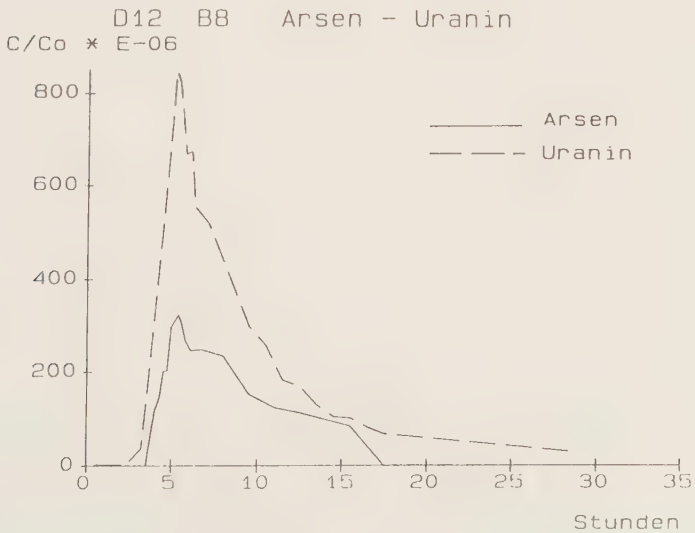


Abb. 51: Feldversuch D12: Durchgangskurven von Arsen und dem Referenztracer Uranin (B8 nach 10 m Fließstrecke)

6.9. Cadmium als Tracer in fluvioglazialen Kiesen

Zum Transportverhalten von Cadmium wurden drei Säulen- und zwei Geländeversuche durchgeführt (Tab. 22, Abb. 54 und 55). Bei beiden Geländeversuchen mit Cadmium wurde die gleiche Anfangskonzentration eingesetzt. Die gegen die jeweilige Anfangskonzentration normierten Durchgangskurven des Säulenversuchs S24 und der Geländeversuche D1 und D11 sind in den Abbildungen 54 und 55 dargestellt. Die Ergebnisse der Batch-Versuche sind Tabelle 23 und Abbildung 53 zu entnehmen.

Versuch	x [m]	Tracer	C ₀ [g/l]	D/v bzw. (D/v)* [m]	t ₀ t _t [h]	R _t	W [%]
S16	1	UR Cd	0,0045	0,3 -	0,22 -	-	100 0
S17	1	UR Cd	0,025	0,3 -	0,22 -	-	100 0
S24	1	UR Cd	0,513	0,3 0,9	0,22 0,37	1,7	100 1,3
D1	10	UR Cd	10,01	0,6 9,0	6,16 7253	1200	100 39
	20	UR Cd	10,01	1,0 18,0	9,12 17800	2000	100 40
D11	10	UR Cd	10,00	0,7 13,0	7,37 17660	2400	100 62
	20	UR Cd	10,00	1,6 20,0	9,69 22000	2300	100 31

Tab. 22: Markierungsergebnisse von Cadmium und dem Referenztracer Uranin in fluvioglazialen Kiesen (Abkürzungen s. Tab. 13)

Im ersten Geländeversuch D1 erfolgt der erste Cadmiumnachweis in den Nachweisbrunnen nach 10 m und 20 m Fließstrecke (B8 und B7) erst lange nach dem Durchgang des konservativen

Referenztracers. Die maximalen Abstandsgeschwindigkeiten von Cadmium ($v_{\max}(\text{Cd})$) betragen hier im Mittel nur 3,8 m/d gegenüber denen von Uranin ($v_{\max}(\text{UR})$) von ca. 120 m/d. Im zweiten Geländeversuch mit Cadmium (D11) ist die maximale Abstandsgeschwindigkeit des Cadmiums ($v_{\max}(\text{Cd})$) ca. 50 m/d jedoch deutlich höher. Die maximalen Cadmiumkonzentrationen von 3 $\mu\text{g/l}$ (Versuch D1) bzw. 6 $\mu\text{g/l}$ (Versuch D11) in B8 werden erst nach ca. 1800 Stunden gemessen und bleiben weit unter der berechneten Löslichkeitsgrenze von ca. 119 $\mu\text{g/l}$, sind aber deutlich höher als die nach der dispersiven Verdünnung in Bezug auf die Löslichkeitsgrenze erwarteten Cadmiumkonzentrationen. Cadmium weist in Geländeversuchen sehr hohe Retardationsfaktoren und stoffspezifische Dispersivitäten auf (Tab. 22). Die Wiedererhaltungswerte mußten wegen der heute noch andauernden Tracerdurchgänge in den Geländeversuchen extrapoliert werden. Die Retardationsfaktoren betragen im Geländeversuch im Mittel 2000, wobei im zweiten Geländeversuch neben den höheren maximalen Abstandsgeschwindigkeiten auch die größeren Retardationsfaktoren gemessen wurden. Der Wiedererhalt ist im Versuch D11 bei der Fließstrecke von 10 m mit 62 % am größten. Im Durchschnitt betragen die Wiedererhaltungsraten der Geländeversuche 43 %.

Bei den Säulenversuchen konnte nur S24 ausgewertet werden (Abb. 54), da bei den Versuchen S22 und S23 die Cadmiumkonzentrationen am Säulenauslauf unter der Nachweisgrenze blieben. Das Maximum der Durchgangskurve von Cadmium ist wesentlich niedriger und tritt vor dem des Referenztracers Uranin auf. Nach dem Maximum sinkt die Cadmiumkonzentration langsam unter die Nachweisgrenze. Im Gegensatz zu den Geländeversuchen ist der Cadmiumdurchgang noch während des Durchgangs von Uranin abgeschlossen. Gegenüber den Geländeversuchen wurden in Säulenversuchen extrem niedrige Wiedererhalte ($W = 1,3\%$ bei S24 bzw. 0% bei S16 und S17) und ein wesentlich geringerer Retardationsfaktor ($R_t = 1,7$) festgestellt. Vergleichbare Ergebnisse in Säulenversuchen erhalten ISENBECK et al. (1987).

Die sehr niedrigen Cadmiumkonzentrationen in natürlichen Wässern sind auf die geringe Löslichkeit von - je nach Wasserchemismus - gebildeten Mineralphasen, vor allem Otavit, und die im Filtermaterial ausgeprägte Cadmiumsorption zurückzuführen.

Im Gegensatz zu den Tracern Phosphat oder Fluorid (s. Kap. 6.4. und 6.5.), deren Löslichkeit im Grundwasser ebenfalls begrenzt ist, kommt es bei Cadmium zur nahezu vollständigen Ausfällung der eingegebenen Tracermenge. Der mittlere Wiedererhalt von 43 % verdeutlicht aber, daß es zur Rücklösung von im Grundwasserleiter ausgefallenen Cadmiumverbindungen kommt, sobald die Löslichkeit für die begrenzende Phase unterschritten wird. Es kann nicht davon ausgegangen werden, daß ausgefallenes Cadmium vollständig immobilisiert wird. Die für die Rücklösung des ausgefällten Cadmiums benötigte Zeit ist abhängig von der Löslichkeit der ausgefallenen Verbindungen im Grundwasser, von der tatsächlich bei der Rücklösung erreichten Cadmiumkonzentration und von der den Durchflußquerschnitt durchströmenden Wassermenge. Es ergibt sich unter der Annahme von 40 % Rücklösung (das entspricht dem Wiedererhalt des Cadmiums in Versuch D1) und der berechneten maximalen Löslichkeit von $119 \mu\text{g/l}$ Cadmium im Grundwasser ($Q = 1,7 \text{ m}^3/\text{h}$, $F = 1 \text{ m}^2$, $v_f = 0,17 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$) eine Spanne von ca. 200 h. Berücksichtigt man jedoch eine Aufkonzentrierung des Wassers auf die im Nachweisbrunnen B8 beobachteten Cadmiumkonzentrationen ($6 \mu\text{g/l}$), so ergibt sich eine Zeitspanne von 4000 h. Die bis zum Auftreten der Konzentrationsmaxima in den Nachweisbrunnen verstrichene Zeit könnte danach mit der für die Rücklösung der ausgefallenen Cadmiumverbindungen benötigten Zeitspanne zusammenhängen. Es wäre jedoch noch zu prüfen, ob nicht wegen irreversibler Sorption von Cadmium auf der Fließstrecke wesentlich mehr Cadmium rückgelöst werden müßte, um einen Wiedererhalt von 40 % zu gewährleisten.

Neben der begrenzten Löslichkeit des Cadmiums beeinflusst auch die Sorption von Cadmium an Carbonaten und Hydroxiden das Transportverhalten dieses Stoffes. Allerdings scheint auch die Sorptionskapazität Grenzen zu haben. Dies deutet der zweite Geländeversuch mit Cadmium im Vergleich zum ersten Versuch an (Abb. 55), da hier ein rascheres Einsetzen des Cadmiumdurchgangs nachgewiesen wurde.

Der bei D11 schneller einsetzende Konzentrationsanstieg wird durch eine geringere Sorption des zugegebenen Cadmiums an das vom ersten Versuch noch am Filtermedium adsorbierte Cadmium erklärt. Bei diesem Versuch wurden aus dem gleichen Grund auch höhere Cadmiumkonzentrationen im Nachweisbrunnen B8 festgestellt als beim vorausgegangenen Versuch. Außerdem war der Wiedererhalt hier größer. Die höheren Retardationsfaktoren bei Versuch D11 sind durch eine größere, z. T. noch aus Versuch D1 stammende, rücklösbare Cadmiummenge zu erklären.

Vermutlich ist das Abfallen der Cadmiumkonzentration nach dem Maximum der Durchgangskurve (s. Abb. 55) auf eine, wegen Erschöpfung der löslichen Schwermetallausfällungen, beendete Rücklösung zurückzuführen. Für einen schlüssigen Beweis dieser Annahme müßten jedoch weitere Versuche mit unterschiedlicher Eingabemenge durchgeführt werden. Bei größerer Eingabemenge wären demnach eine längere Anstiegsphase bis hin zu einer höheren maximalen Konzentration und entsprechend größere Retardationsfaktoren zu erwarten.

Die Ergebnisse der Säulenversuche scheinen diese Überlegungen nicht zu bestätigen: Hier wurde ein nur wenig retardiertes Durchfließen der Säule mit Cadmiumionen festgestellt. Möglicherweise spielt auch hier das bei anderen reaktiven Markierungsstoffen in Säulenversuchen festgestellte porenselktive Fließen eine Rolle. Außerdem wurde hier ein Wiedererhalt von nur 1,3 % (Versuch S24) nachgewiesen. Nach thermodynamischen Berechnungen (Kap. 5.4.) ist die Löslichkeit von

Cadmium im entlüfteten Wasser der Säulenversuche ($35 \mu\text{g/l}$) geringer als im Grundwasser Dornach ($119 \mu\text{g/l}$). Es muß angenommen werden, daß durch die kurze Fließstrecke oder durch die um 75 % verminderte Löslichkeit von Cadmium im entlüfteten Wasser die Rücklösung von ausgefällten Cadmiumverbindungen unter der Nachweisgrenze bleibt. Ein so kleiner Wiedererhalt kann jedoch nicht allein durch die verringerte Löslichkeit erklärt werden, da auch bei Tracern mit höherer Löslichkeit im entlüfteten Wasser (s. Kap. 6.10.) ein gegenüber den Geländeversuchen stark verringerter Wiedererhalt in Säulenversuchen festgestellt wurde. Wahrscheinlich ist vor allem die Nachweisgrenze in Verbindung mit dem kleinen Maßstab der Säulenversuche für die geringen Retardationsfaktoren und Wiedererhaltsraten verantwortlich.

Batch-Versuche (Abb. 53) zeigen, daß die Gleichgewichtseinstellung durch Fällung und Sorption größtenteils in den ersten Minuten nach der Impfung stattfindet. Die sich einstellenden Gleichgewichtskonzentrationen in der flüssigen Phase sind mit ca. $0,1$ bis $0,18 \mu\text{g/l}$ weitgehend unabhängig von den Anfangskonzentrationen. Als Sorptionskoeffizienten werden deswegen auch mit der Anfangskonzentration zunehmende Werte zwischen 73 und 2000 ermittelt. Die starke Zunahme der Sorptionskoeffizienten mit der Anfangskonzentration kann nur auf eine Ausfällung von Cadmium hindeuten. Hinzu kommt eine Sorption von Cadmium, die nach Versuchen von FULLER & DAVIS

Tracer	Versuch Nr.	C_0 [mg/l]	$R_s(t)$ t=0,17 h	$R_s(t)$ t=5,0 h	R_s t=288 h
Cd	Ba1,2	0,0021	3,4	59	73
Cd	Ba3,4	0,0152	17,5	280	280
Cd	Ba5,6	0,130	22,5	440	2000

Tab. 23: Ergebnisse von Batch-Sorptions-Versuchen mit Cadmium (C_0 = Anfangskonzentration, R_s = Sorptionskoeffizient im Gleichgewicht, $R_s(t)$ = entsprechender Koeffizient nach Zeit t)

(1987) nicht vollständig reversibel ist. Die Sorption von Cadmium in kalkhaltigen Aquiferen wird nach FULLER & DAVIS (1987) durch zwei Reaktionsschritte charakterisiert. Der erste dauert bis zu 24 Stunden und besteht aus einer schnellen Adsorptions-Reaktion, die aus diffusivem Transport in eine ungeordnete Oberflächenschicht aus hydratisierten Calciumcarbonaten oder in dead-end-Porenräume hinein besteht. Die zweite, langsamer ablaufende Reaktion kontrolliert eine konstante Cadmiumsorption durch Mitfällung von Cadmium auf den Carbonatoberflächen unter Bildung von Calcium-Cadmium-

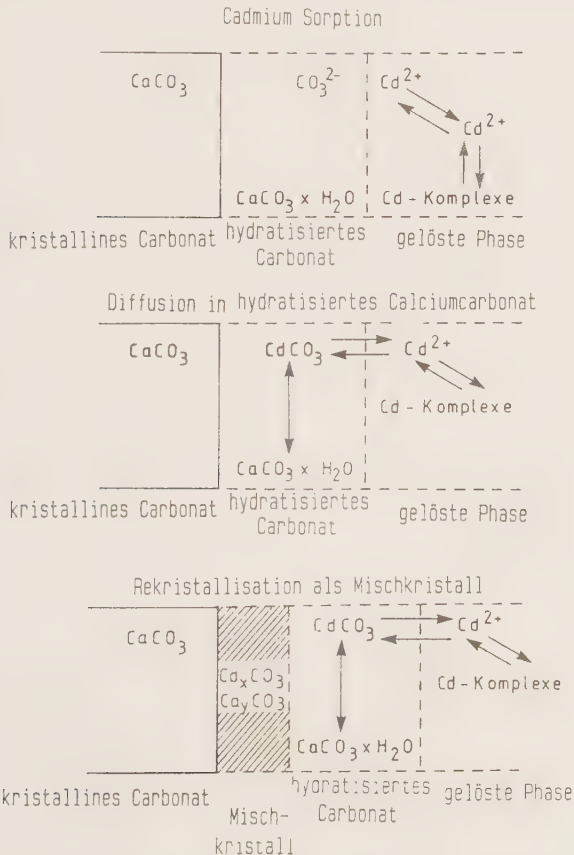


Abb. 52: Adsorption von Cadmium an Calciumcarbonatoberflächen (nach FULLER & DAVIS 1987)

Carbonat-Mischkristallen. Die Dauer dieses Prozesses wird mit über 8 Tagen angegeben. Die durchgeführten Batch-Versuche lassen ebenfalls auf mehrere, unterschiedlich schnelle Reaktionsschritte schließen:

1. Nach 7 Minuten sind durch Sorption bzw. Fällung bis zu 90% des anfangs gelösten Cadmiums in die feste Phase übergegangen.
2. Nach weiteren 5 Stunden ist nur mehr weniger als 5% der Anfangskonzentration von Cadmium in Lösung.
3. Nach 12 Tagen ist der Gehalt an Cadmium in Lösung auf Werte zwischen 0,1 % und 4 % der Anfangskonzentration gesunken.

Die Experimente von FULLER & DAVIS (1987) wurden zum größten Teil unter Zusatz von EDTA durchgeführt und ergaben deswegen längere Reaktionszeiten. Ergebnisse von Versuchen (FULLER & DAVIS 1987) ohne EDTA stimmen mit den hier vorgelegten sehr gut überein: FULLER & DAVIS (1987) ermittelten, daß nach 2 Stunden bereits über 90 % des Cadmiums sorbiert ist und daß die im Sorptionsgleichgewicht an Filtermaterial sorbierten Cadmiumanteile über 99 % (eigene Ergebnisse 96 % bis 99,9 %) ausmachen. FULLER & DAVIS (1987) zeigten ferner, daß die Desorptionsrate des Cadmiums mit der seit der Cadmiumsorption verstrichenen Zeit abnimmt und nach 96 Stunden Sorptionsdauer nur noch 60 % bis 70 % beträgt. Es kann demnach innerhalb der gewählten Versuchsdauer nicht von einer vollständig reversiblen Cadmiumsorption ausgegangen werden.

Im folgenden soll zusammenfassend eine vereinfachte Modellvorstellung der Vorgänge beim Transport von Cadmium in natürlichen Grundwasserleitern dargestellt werden: Nach der Impfung des in destilliertem Wasser gelösten Cadmiumchlorids erfolgt am Eingabeort und in dessen Abstrombereich durch hydromechanische Dispersion eine Vermischung der Lösung mit dem Grundwasser. Dabei kommt es neben Sorptionsprozessen zu Ausfällungen vor allem von Cadmiumcarbonat (Otavit) im Nahbereich der Eingabestelle. Das restliche, noch in Lösung

befindliche sowie das je nach Stabilität der Bindungsformen durch nachfließendes Wasser rückgelöste Cadmium wird jedoch auf seinem weiteren Fließweg bis zu einer bestimmten Belegung der Kalkgerölloberflächen praktisch vollständig sorbiert. Ein erster Cadmiumnachweis in den Nachweisbrunnen erfolgt dadurch erst lange nach dem Durchgang des konservativen Referenztracers. Der darauffolgende Konzentrationsanstieg ist bei der, durch die Rücklösung konstanten Tracereingabe auf die zunehmende Belegung der Sorptionsflächen und die dadurch abnehmende Sorption von Cadmium zu erklären. Erst wenn sich durch Abnahme der Rücklösung von Cadmium im Grundwasserstrom der Tracereintrag vermindert, sinkt auch die in den Nachweisbrunnen beobachtete Cadmiumkonzentration ab. Entsprechend dieser Modellvorstellung erfolgt in dem darauffolgenden Markierungsversuch der Tracernachweis wegen einer bereits vorhandenen Belegung der Sorptionsflächen mit Cadmium wesentlich früher, und die maximale Tracerkonzentration erreicht auf der Fließstrecke von 10 m bei gleicher Eingabemenge einen höheren Wert. Der Retardationsfaktor wird dabei vor allem durch die Dauer der Rücklösung der ausgefällten Cadmiumanteile bestimmt.

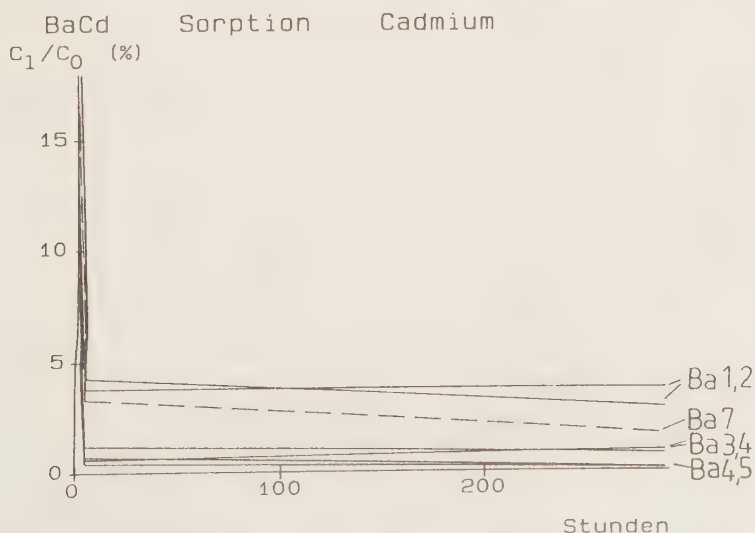


Abb. 53: Batch-Versuch: Sorption Cadmium (Punkte durch Hilfslinien verbunden)

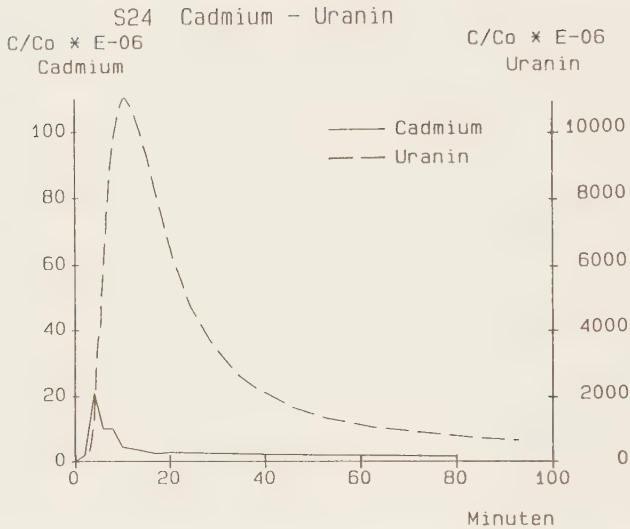


Abb. 54: Säulenversuch S24: Durchgangskurven von Cadmium und dem Referenztracer Uranin

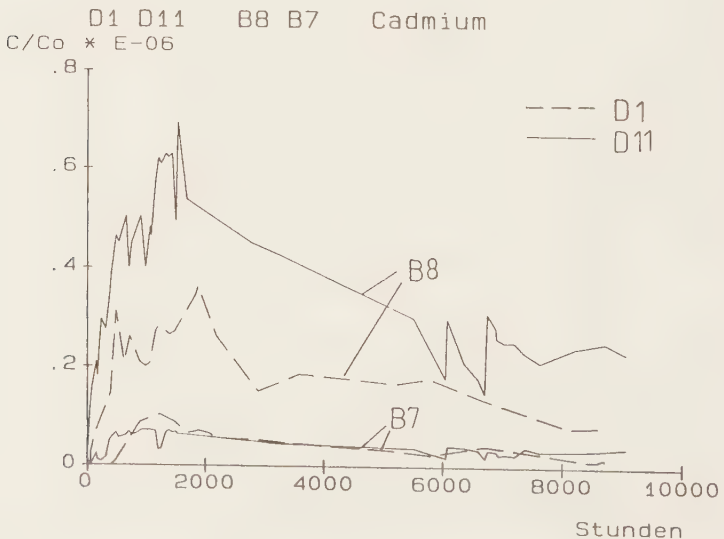


Abb. 55: Feldversuch D1 und D11: Durchgangskurven von Cadmium (B8 nach 10 m und B7 nach 20 m Fließstrecke)

6.10. Blei als Tracer in fluvioglazialen Kiesen

Zum Ausbreitungsverhalten von Blei wurden jeweils zwei Säulen- (Abb. 57 und Tab. 24) und Geländeversuche (Abb. 58 und 59) sowie drei Batch-Versuche (Abb. 56 und Tab. 25) durchgeführt.

Die Interpretation der mit Blei durchgeführten Geländeversuche ist nur qualitativ möglich, da folgende Schwierigkeiten auftraten:

- starke Variation der Bleigehalte in den Nachweisbrunnen vor und während der Markierungsversuche (v. a. bei Versuch D9)
- Auftreten von höheren Bleikonzentrationen im vom Eingabebrunnen weiter entfernten Nachweisbrunnen (B7 in 20 m Entfernung vom Eingabebrunnen) als im näher gelegenen Nachweisbrunnen (B8 in 10 m Entfernung).
- Wiedererhaltungsmengen um und über 100 % in Geländeversuchen, weil die Untergrundbelastung mit Blei nicht hinreichend genau erfaßbar war.

Versuch	x	Tracer	C ₀ bzw. [g/l]	D/v (D/v)* [m]	t ₀ t _t [h]	R _t	W [%]
	[m]						
S18	1	UR		0,34	0,335		83
		Pb	0,010	0,08	0,111	0,33	1,6
S19	1	UR		0,30	0,317		95
		Pb	0,041 a)	0,07	0,107	0,34	1,1
			b)	0,8	5,83	18	

Tab. 24: Markierungsergebnisse von Blei und dem Referenztracer Uranin in fluvioglazialen Kiesen. Anpassung a) gilt für den vorderen Teil der Durchgangskurve, Anpassung b) für den hinteren Teil (Abkürzungen s. Tab. 13)

Die maximale Löslichkeit von Blei im Dornacher Grundwasser liegt nach geochemischen Berechnungen (s. Kap. 5.4.) bei $182 \mu\text{g/l}$, wird jedoch von den beobachteten Konzentrationen in den Nachweisbrunnen nicht erreicht (maximale Konzentration: $5,5 \mu\text{g/l}$ in B8 bzw. $6,2 \mu\text{g/l}$ in B7). Wie beim Cadmium fällt ein Großteil des im Eingabebrunnen B1 als Bleinitrat eingegebenen Bleis in der Umgebung der Eingabestelle aus. Allerdings liegen die beobachteten Konzentrationen gemessen an der Löslichkeit von Blei noch sehr viel höher als dies dispersiv zu erwarten wäre. Dies ist auf die Rücklösung von ausgefälltem Blei zurückzuführen.

Der erste Bleinachweis für Versuch D1 nach 620 h (B8, nach 10 m Fließstrecke) bzw. 890 h (B7, nach 20 m Fließstrecke, Abb. 58) ist gegenüber dem konservativen Referenztracer Uranin stark verzögert (erster Uraninnachweis nach 2,6 h bzw. 3 h). Die maximalen Abstandsgeschwindigkeiten von Blei ($v_{\text{max}}(\text{Pb})$) betragen dadurch $0,46 \text{ m/d}$ gegenüber denen von Uranin ($v_{\text{max}}(\text{UR})$) mit ca. 120 m/d . Der Konzentrationsverlauf wird im Nachweisbrunnen durch ein erstes Maximum nach ca. 1500 h bestimmt. Ein zweites Maximum tritt nach ca. 5800 Stunden auf. Möglicherweise ist hier eine Unregelmäßigkeit in der Untergrundbelastung für die Herausbildung zweier Peaks verantwortlich.

Beim zweiten Markierungsversuch mit Blei (Versuch D9) setzt der Anstieg der Bleikonzentration schon während des Uranindurchgangs in den Nachweisbrunnen ein. Wegen den vom ersten Versuch noch belegten Sorptionsflächen kann offensichtlich ein kleiner Teil des eingegebenen Bleis ohne Retardierung transportiert werden. Dies entspricht den Beobachtungen bei den Cadmiumversuchen.

Bei den Säulenversuchen S18 und S19 kommt es in Zusammenhang mit dem Sorptions- bzw. Reaktionsverhalten von Blei zum porenselktiven Transport (s. Arsen, Phosphat und Fluorid, Kap. 6.4., 6.5. und 6.7.) von Blei durch Grobporen der Säu-

lenfüllung. Die Tracereinträge in mittel- und feinporige Bereiche der Säulenfüllung werden wegen längerer Aufenthaltszeiten und der vollständiger ablaufenden Sorption von Blei (durch größere Sorptionsflächen und niedrigere Fließgeschwindigkeiten) wesentlich besser sorbiert. Der porenselaktive Transport bewirkt geringere Aufenthaltszeiten (t_t) des Bleis gegenüber denen des Uranins (t_0), und es ergeben sich Retardationsfaktoren (R_t) kleiner 1.

Bei einer höheren Anfangskonzentration (Versuch S19) ergab sich ein niedrigeres normiertes erstes Konzentrationsmaximum (Anpassung a), das von einem zweiten Maximum durch verzögerte Mobilisierung von Blei (Anpassung b) gefolgt wird. Die Rücklösung von dem nahe der Tracereingabe ausgefallenen Blei durch nachströmendes Wasser, wie dies in Geländeversuchen nachgewiesen wurde, ist im Säulenversuch nur bei der erhöhten Anfangskonzentration (Versuch S19) und in wesentlich geringerem Ausmaß nachzuweisen. Das kurzzeitige Absinken der Bleikonzentration nach dem ersten Maximum bis unter die Nachweisgrenze geht wahrscheinlich auf den Einfluß der Bleisorption auf noch unbelegten Kornoberflächen zurück. Die Wiedererhaltsrate ist bei den Säulenversuchen (W ca. 1,4 %) sehr gering, obwohl die Bleilöslichkeit im entlüfteten Wasser höher als die im Grundwasser Dornach ist (Tab. 10).

Die in Batch-Versuchen ermittelten Sorptionskoeffizienten (Tab. 25) sind stark konzentrationsabhängig; die Konzentration der Lösung nach 288 h (Gleichgewichtskonzentration) ist mit ca. 1,4 $\mu\text{g/l}$ dagegen weitgehend unabhängig von der Anfangskonzentration (s. Abb. 56). Dies deutet darauf hin, daß die eingesetzten Bleilösungen zum Teil mit Blei übersättigt sind. Bei der Kontrollprobe ohne Sediment stellt sich eine Bleikonzentration von 8,7 $\mu\text{g/l}$ ein. Dieser experimentelle Wert entspricht der Löslichkeit von Blei im Grundwasser Dornach, wenn keine Sorption von Blei an der Gefäßwandung zu berücksichtigen ist. Er liegt jedoch weit unter der berechneten Löslichkeit von 182 $\mu\text{g/l}$ (Tab. 8).

Tracer	Versuch Nr.	C_0 [mg/l]	$R_s(t)$ $t=0,17$ h	$R_s(t)$ $t=5,0$ h	R_s $t=288$ h
Pb	Ba1,2	0,0075	2,0	11	15
Pb	Ba3,4	0,059	0,6	120	110
Pb	Ba5,6	0,578	10	800	850

Tab. 25: Ergebnisse von Batch-Sorptions-Versuchen mit Blei
(C_0 = Anfangskonzentration, R_s = Sorptions-
koeffizient im Gleichgewicht, $R_s(t)$ = entsprechen-
der Koeffizient nach Zeit t)

Kontaminationen der Luft, des Bodens und des Wassers mit Blei sind weit verbreitet und auch im Grundwasser des Versuchsfeldes vorhanden. Die Bleigehalte in den Nachweisbrunnen schwanken ohne den Einfluß von Markierungen zwischen Werten kleiner $0,5 \mu\text{g/l}$ und $2,2 \mu\text{g/l}$.

Die Quelle der Bleikontamination des Dornacher Grundwassers läßt sich nicht mit Sicherheit angeben. Geogene Quellen sowie Bleikontaminationen durch die Brunnen sind wegen der geringen Bleigehalte des Sediments von $7 \mu\text{g/l}$ (s. Kap. 2.) und dem Ausbau der Brunnen mit PVC- bzw. Rilsan-beschichteten Filterrohren auszuschließen.

Wie beim Cadmiumtransport beschränken chemische und physikalische Prozesse die Mobilität und die im Grundwasser auftretenden Bleikonzentrationen. Auch bei den Bleiversuchen ist von einer Ausfällung eines Großteils des bei der Markierung zugegebenen Bleis auszugehen, das im Geländeversuch zum Teil rückgelöst wird. Die kleine maximale Transportgeschwindigkeit des Bleis bei Versuch D1 ($v_{\max}(\text{Pb})$ ca. $0,46 \text{ m/d}$) gegenüber der von Uranin ($v_{\max}(\text{UR})$ ca. 120 m/d), geht auf die Sorption von Bleiionen an Oberflächen von Carbonatgeröllen zurück.

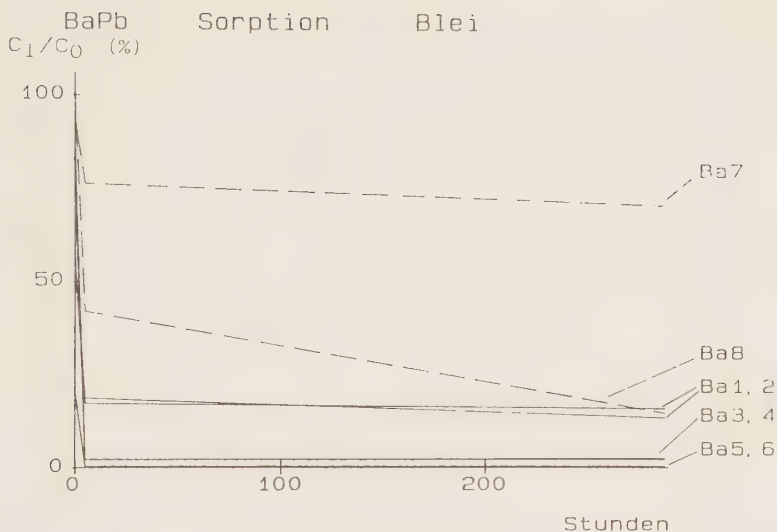


Abb. 56: Batch-Versuch: Sorption Blei (Punkte durch Hilfs-
linien verbunden; Ba8 = Kontroll-Ansatz ohne Sedi-
ment bei mittlerer Anfangskonzentration)

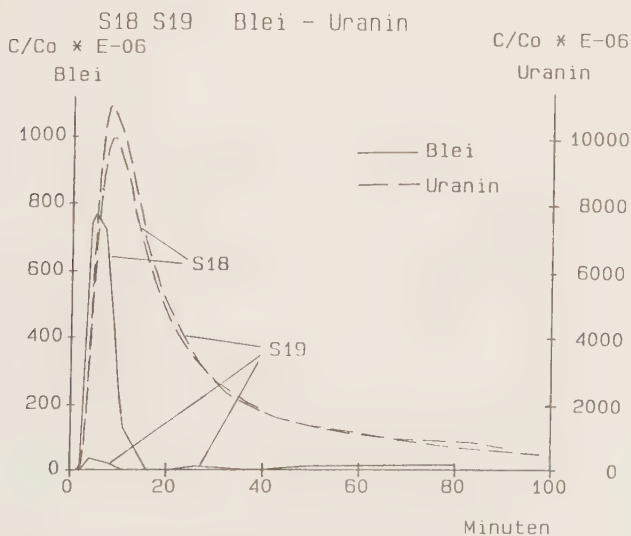


Abb. 57: Säulenversuch S18 und S19: Durchgangskurven von Blei
und dem Referenztracer Uranin

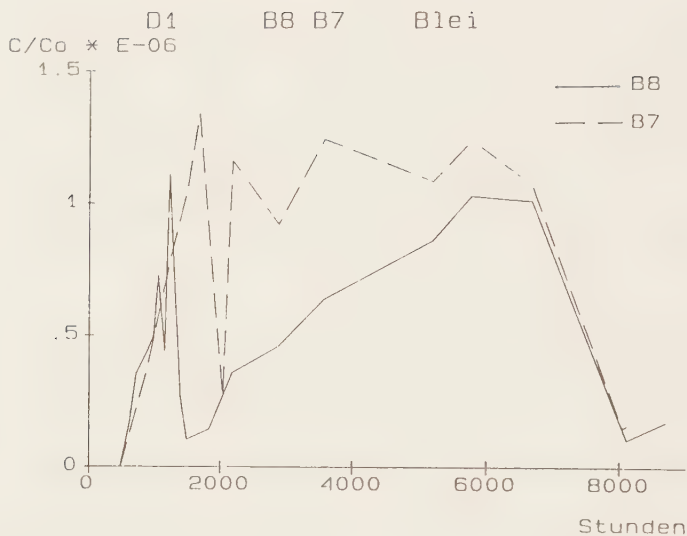


Abb. 58: Feldversuch D1: Durchgangskurven von Blei (B8 nach 10 m und B7 nach 20 m Fließstrecke)

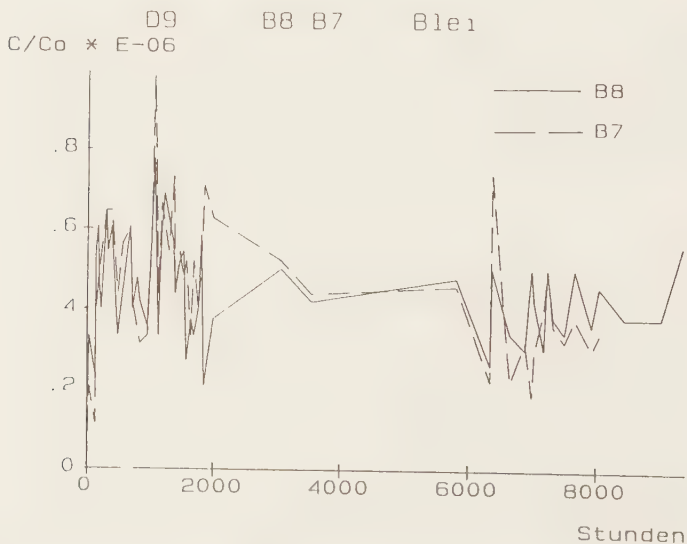


Abb. 59: Feldversuch D9: Durchgangskurven von Blei (B8 nach 10 m und B7 nach 20 m Fließstrecke)

6.11. Quecksilber als Tracer in fluvioglazialen Kiesen

Zum Transportverhalten von Quecksilber wurden zwei Geländeversuche (D1 und D10) und ein Säulenversuch (S13) sowie Batch-Versuche durchgeführt (Tab. 27 und Abb. 60).

Im Vergleich mit dem konservativen Tracer Uranin ist bei Quecksilber eine Erhöhung der stoffspezifischen Dispersivität $(D/v)^*$ und der Aufenthaltszeit (t_t) festzustellen, sowie ein reduzierter Wiedererhalt (Tab. 26).

Versuch	x [m]	Tracer	C ₀ [g/l]	D/v bzw. $(D/v)^*$ [m]	t ₀ t _t [h]	R _t	W [%]
S13	1	UR Hg	0,0046	0,26 0,51	0,41 0,68	1,7	91 6,8
D1	10	UR Hg	7,99	0,6 1,0	6,16 7,74	1,3	100 75
	20	UR Hg	7,99	1,0 6,0	9,12 32,56	3,6	100 54
D10	10	UR Hg	0,160	0,73 10,0	7,21 157,7	22	100 40

Tab. 26: Markierungsergebnisse von Quecksilber und dem Referenztracer Uranin in fluvioglazialen Kiesen (Abkürzungen s. Tab. 13)

Im Geländeversuch D1 treten der erste Quecksilbernachweis und das Konzentrationsmaximum in 10 m Entfernung gegenüber Uranin nur wenig verzögert, in 20 m Entfernung jedoch stärker verzögert auf. Im zweiten Geländeversuch (D10) wurde Quecksilber in geringerer Anfangskonzentration eingesetzt. Das Konzentrationsmaximum sowie der erste Quecksilbernachweis treten stärker verzögert als bei Versuch D1 mit der höheren Anfangs-

konzentration auf. In Brunnen B7 (20 m Fließstrecke) konnte der Versuch D10 nicht mehr ausgewertet werden.

Folgende Zusammenhänge zwischen Anfangskonzentration und Fließstrecke auf der einen Seite und stoffspezifischer Dispersivität, Retardation und Wiedererhalt auf der anderen Seite wurden festgestellt (s. Tab. 26):

- Eine hohe Anfangskonzentration (Versuch D1) bedingt einen erhöhten Wiedererhalt, kleinere Retardationsfaktoren und stoffspezifische Dispersivitäten gegenüber einer kleineren Anfangskonzentration (Versuch D10).
- Längere Fließstrecken (20 m) bewirken eine Erhöhung von Retardation und stoffspezifischer Dispersivität und eine Verringerung des Wiedererhalts.

Der Wiedererhalt bei den Geländeversuchen wurde trotz der flachen Maxima mit 75 % bis 40 % (Versuch D1 und D10) bestimmt. Dies ist auf den sehr lang andauernden Tracernachweis in den Nachweisbrunnen (bis 1000 h nach der Impfung) zurückzuführen.

Anfänglich ist die Durchgangskurve von Quecksilber im Säulenversuch der im Gelände ermittelten sehr ähnlich. Der Quecksilbergehalt sinkt im Säulenversuch (S13) im Gegensatz zum Geländeversuch jedoch schon nach kurzer Zeit (1,2 h) unter die Nachweisgrenze.

Die Batch-Versuche zeigen, daß die Konzentrationen im Sorptionsgleichgewicht nach 320 h unabhängig von der Anfangskonzentration C_0 unter der Nachweisgrenze von Quecksilber liegen. Die unter Berücksichtigung der Nachweisgrenze und der Anfangskonzentration von Quecksilber berechneten Sorptionskoeffizienten steigen dementsprechend mit der Anfangskonzentration an (s. Tab. 27). Da auch die Quecksilberkonzentration im Kontrollansatz ohne Sediment stark absinkt (s. Abb. 60), kann die beobachtete Konzentrationsminderung in den Batch-

Versuchen nicht allein auf eine Quecksilbersorption am Filtermedium zurückgeführt werden, sondern es muß auch eine Sorption von Quecksilber an den Wandungen der Batch-Gefäße in Betracht gezogen werden, zumal Quecksilberausfällungen im Grundwasser Dornach bis über 8 g/l Quecksilberchlorid nicht beobachtet wurden.

Tracer	Versuch Nr.	C ₀ [mg/l]	R _S (t) t=0,12 h	R _S (t) t=6,0 h	R _S t=320 h
Hg	Ba1,2	0,0008	0,9	5,7	>7
Hg	Ba3,4	0,0080	1,0	4,8	>90
Hg	Ba5,6	0,051	2,2	3,0	>640

Tab. 27: Ergebnisse von Batch-Sorptions-Versuchen mit Quecksilber (C₀ = Anfangskonzentration, R_S = Sorptionskoeffizient im Gleichgewicht, R_S(t) = entsprechender Koeffizient nach Zeit t)

Quecksilber kann als einziges Schwermetall in verschiedenen Phasen, einschließlich der gasförmigen vorliegen (LECKIE & JAMES 1974). Es kann Komplexe mit organischen und anorganischen Wasserinhaltsstoffen bilden. Bei Chloridkonzentrationen um 35 mg/l ist HgO die die Löslichkeit begrenzende Phase und bei gleichzeitig hohem Redoxpotential Hg(OH)₂ die vorherrschende gelöste Spezies. Die Löslichkeit beträgt dann 47 mg/l (FREEZE & CHERRY 1979). Bei Chloridkonzentrationen um 3500 mg/l ist HgCl₂ die vorherrschende gelöste Spezies (STUMM & MORGAN 1981, LECKIE & JAMES 1974). Die hydrolysierte Quecksilberform Hg(OH)₂ wird nach MAC NAUGHTON et al. (1974) jedoch wesentlich stärker sorbiert als die mit Chlorid komplexierte Form des Quecksilbers. Auch die Löslichkeit von Quecksilber wird durch die Chloridkonzentration beeinflusst.

Da Quecksilber am Eingabeort als Quecksilberchlorid geimpft wurde, lag es zumindest auf einem Teil der Fließstrecke als Quecksilberchloridkomplex vor und wurde so ohne wesentliche

Retardation transportiert. Mit zunehmender Verdünnung durch Dispersionseffekte findet jedoch eine stärkere Dissoziation des Quecksilberchlorids statt. Dadurch treten dann auch erhöhte Gehalte der $\text{Hg}(\text{OH})_2$ - Spezies und damit einhergehend höhere Retardationsfaktoren durch Sorption und Desorption auf.

Neben dem Einfluß der Speziesverteilung bestimmen demnach vor allem Sorption und Desorption das Ausbreitungsverhalten von Quecksilber. Bei geringen Eingabekonzentrationen von Quecksilberchlorid (Versuch D10) liegt die hydrolysierte Quecksilberspezies vor, und der Einfluß von Sorption und Desorption ist groß. Dies wird als Grund für den sehr hohen Retardationsfaktor im Versuch D10 gegenüber dem Geländeversuch D1 (Tab. 25) angesehen. BEHRA (1987) konnte in Säulenexperimenten die Abhängigkeit zwischen Retardierung von Quecksilber, dem Chloridgehalt der Transportlösung sowie der Speziesverteilung quantifizieren und berechnete höhere Konzentrationen von HgCl_2 gegenüber $\text{Hg}(\text{OH})_2$, bei einem Verhältnis Cl^-/OH^- größer als $2,1 \cdot 10^4$.

Die Tatsache, daß in Geländeversuchen der Retardationsfaktor bei hohen Anfangskonzentrationen kleiner und der Wiedererhalt größer ist, weist darauf hin, daß der Quecksilbertransport im wesentlichen durch Sorptions- und Desorptionsprozesse verzögert wird, und daß Fällungs- und Lösungsreaktionen dabei keine Rolle spielen. Immobilisierung von Quecksilber v. a. durch irreversible Sorption spiegelt sich auch in der vielfach beobachteten Akkumulation von Quecksilber in See- und Flußsedimenten wider (LECKIE & JAMES 1974).

Der im Säulenversuch beobachtete geringe Wiedererhalt ist wahrscheinlich nicht auf chemische Prozesse zurückzuführen, sondern auf sehr langsam desorbierte Quecksilberanteile, deren Konzentrationen im strömenden Wasser unter der analytischen Nachweisgrenze liegen.

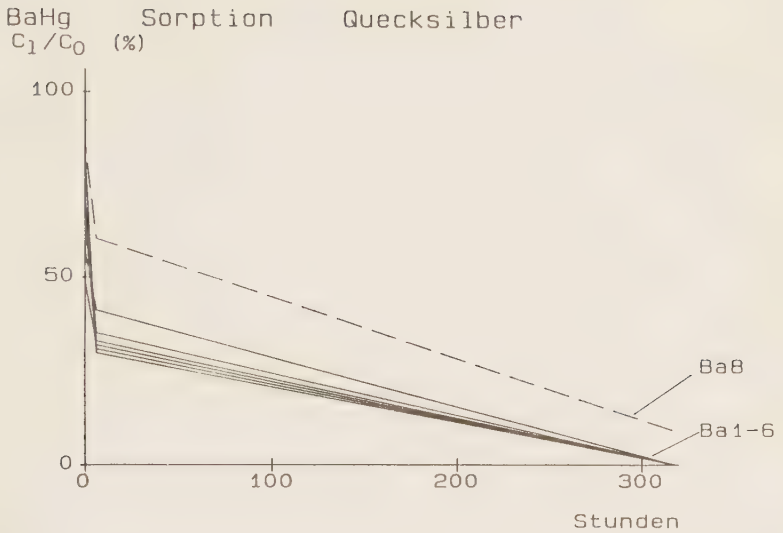


Abb. 60: Batch-Versuch: Sorption Quecksilber (Punkte durch Hilfslinien verbunden; Ba8 = Kontroll-Ansatz ohne Sediment bei mittlerer Anfangskonzentration)

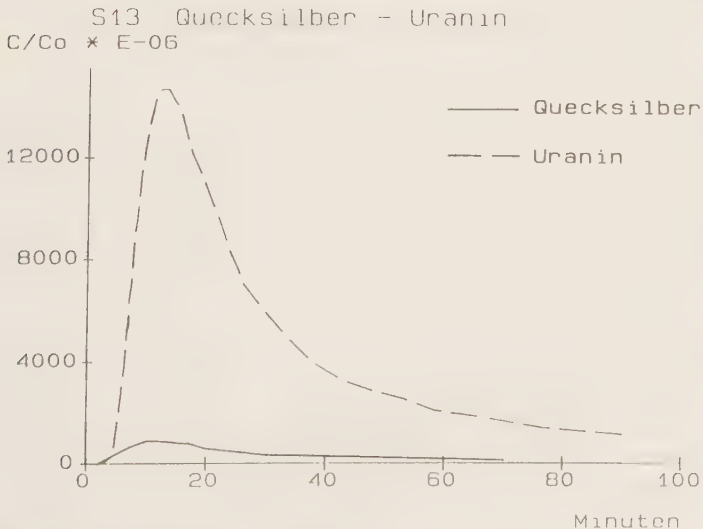


Abb. 61: Säulenversuch S13: Durchgangskurven von Quecksilber und dem Referenztracer Uranin

D1 B8 Quecksilber - Uranin
 $C/Co \times E-06$

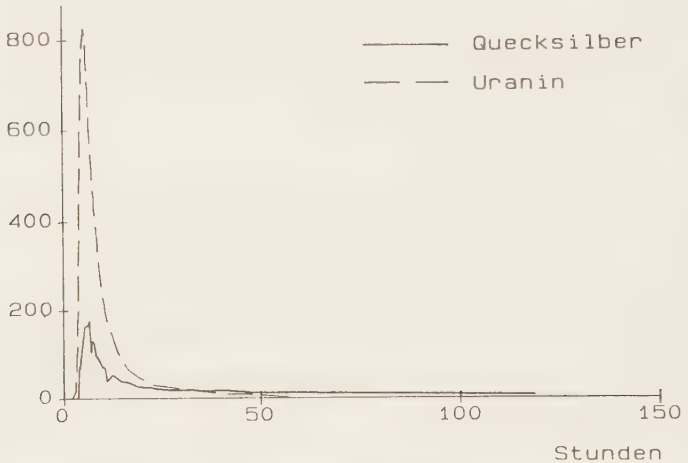


Abb. 62: Feldversuch D1: Durchgangskurven von Quecksilber und dem Referenztracer Uranin (B8 nach 10 m Fließstrecke)

D1 B7 Quecksilber - Uranin
 $C/Co \times E-06$

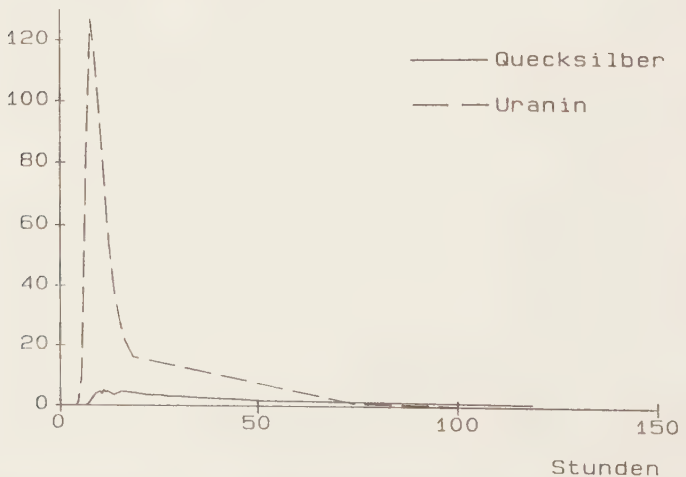


Abb. 63: Feldversuch D1: Durchgangskurven von Quecksilber und dem Referenztracer Uranin (B7 nach 20 m Fließstrecke)

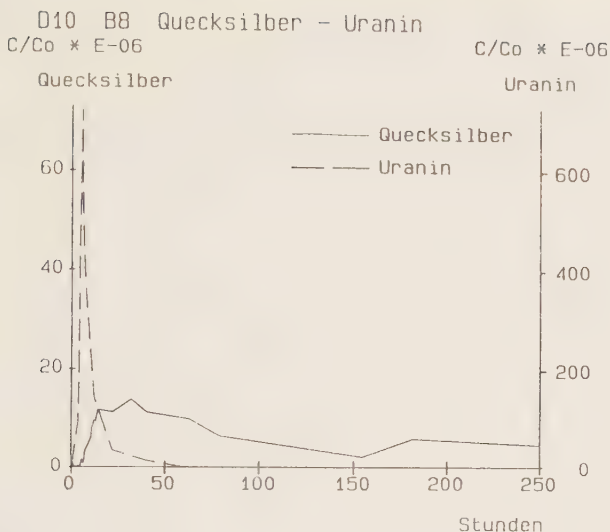


Abb. 64: Feldversuch D10: Durchgangskurven von Quecksilber und dem Referenztracer Uranin (B8 nach 10 m Fließstrecke)

6.12. Erfahrungen beim Einsatz von Uranin als Tracer in fluvioglazialen Kiesen

Uranin wurde für Aufgaben der Oberflächen- und Grundwasser- erkundung vielfach mit Erfolg verwendet (z. B. KÄSS 1965, BEHRENS 1982). Bei den hier durchgeführten Untersuchungen zum Transportverhalten ausgewählter Schwermetalle und Anionen im Grundwasser wurde Uranin als Referenztracer eingesetzt um:

1. Fließparameter des Transportmediums Wasser im Filterma-
terial,
2. Beeinflussungen des Fließsystems durch Zugabe von Markie-
rungsstoffen (z. B. Dichteeffekte),
3. Einflüsse von verschiedenen durchgeführten Markierungen (z.
B. verschiedenes Eingabevolumen, unterschiedliche Impf-
dauer), zu berücksichtigen und um

4. Wiedererhaltsraten von nicht-konservativen Tracern in Geländeversuchen berechnen zu können.

Die dabei gewonnenen Erfahrungen werden im folgenden wiedergegeben.

Uranin wurde mit Ausnahme der Versuche D1, D3 und D4 bei allen durchgeführten Markierungsversuchen gemeinsam mit den zu untersuchenden Stoffen in das Grundwasser geimpft. Die Uraninkonzentration wurde während der Markierungsversuche kontinuierlich mit einem Fluorimeter registriert. Anhand mehrerer, im Labor analysierter Proben wurden die Durchgangskurven nachgeeicht.

- Der Wiedererhalt von Uranin ebenso wie der von Chlorid, Nitrat und Sulfat lag bei den Säulenversuchen nahe 100 % (im Mittel bei 93,5 % $\pm 6,4$ %). Die Differenz zu den zu erwartenden 100 % liegt im Bereich der Fehlergrenze.
- Lediglich beim ersten Säulenversuch S1 wurde bei geringen Anfangskonzentrationen von Uranin eine Retardierung von Uranin gegenüber dem Tracer Chlorid festgestellt.

Zu der Frage, inwieweit die eingesetzten Uraninmengen den Transport des parallel eingesetzten chemischen Tracers beeinflussen, können folgende Beobachtungen herangezogen werden:

- In Säulenversuchen wurden unabhängig von der Art des chemischen Tracers fast immer 100 % Uranin zurückerhalten. Eine Uraninimmobilisierung durch nicht-konservative Tracer konnte nicht festgestellt werden.
- Mit Ausnahme der eingesetzten Schwermetalle lagen die Anfangskonzentrationen der chemischen Tracer in den Eingabe- und Nachweisorten 3 bis 5 Zehnerpotenzen über denen des Uranins. Eine Beeinflussung des Uranintransportes durch nicht-konservative Tracer konnte nicht festgestellt werden.

- Die Konzentrationen der Schwermetalle Blei und Cadmium liegen bei den Nachweisorten z. T. in der Größenordnung der Uraninkonzentrationen. Während des Uranindurchgangs in den Nachweisbrunnen wurde jedoch keine Veränderung der in diesem Zeitabschnitt langsam ansteigenden Schwermetallkonzentration festgestellt.
- Auch in Säulenversuchen konnte keine Erhöhung der Cadmiummobilität durch die Anwesenheit von Uranin nachgewiesen werden da trotz gleichzeitiger Eingabe von Uranin und Cadmium bei den Versuchen S22 und S23 kein Cadmium am Säulenauslauf nachgewiesen werden konnte.
- Quecksilber wurde bei Versuch D1 zwei Stunden nach dem Uranin eingegeben. Bei Versuch D10 kam es dagegen trotz gleichzeitiger Eingabe zu einer größeren Retardierung von Quecksilber gegenüber Uranin. Komplexierungen zwischen Uranin und Quecksilber in größerem Umfang können damit ausgeschlossen werden.
- In Vorversuchen wurden konzentrierte Lösungen von Uranin und chemischen Tracern im Reagenzglas miteinander gemischt. Lediglich beim Zusammenführen von Blei- bzw. Cadmiumlösung mit Uraninlösung konnte eine eingeschränkte Mischbarkeit festgestellt werden.

Diese Beobachtungen lassen die Beeinflussung der Versuchsergebnisse durch Wechselwirkungen zwischen Uranin und chemischen Tracern als äußerst unwahrscheinlich erscheinen.

Die Konzentrationsverteilung von Uranin im Batch-Versuch unterscheidet sich deutlich von der nicht-konservativer Tracer (Abb. 63). Die im Gleichgewicht an das Sediment sorbierten Uraninanteile sind gegenüber dem in Lösung befindlichen Anteil gering (Tab. 28). Umgekehrt ist es dagegen bei nicht-konservativen Tracern.

Tracer	Versuch Nr.	C_0 [mg/l]	$R_s(t)$ $t=0,17$ h	$R_s(t)$ $t=6,0$ h	R_s $t=241$ h
UR	Ba1,2	0,00026	0,2	0,1	0,2
UR	Ba3,4	0,0025	0,9	0,4	0,4
UR	Ba5,6	0,024	0,7	0,3	0,5
UR	Ba7,8	0,24	1,3	0,5	0,3

Tab. 28: Ergebnisse von Batch-Sorptions-Versuchen mit Uranin (C_0 = Anfangskonzentration, R_s = Sorptionskoeffizient im Gleichgewicht, $R_s(t)$ = entsprechender Koeffizient nach Zeit t)

Bei Anfangskonzentrationen zwischen $0,26 \mu\text{g/l}$ und $24,43 \mu\text{g/l}$ beträgt der gelöste Uraninanteil der Gleichgewichtslösung durchschnittlich 88 % der Anfangskonzentration. Betrachtet man den zeitlichen Verlauf der Gleichgewichtseinstellung bei der Sorption (Tab. 28, Abb. 65), so ist ein Abfallen der Tracerkonzentration in Lösung direkt nach der Tracerzugabe auf ca. 75 % festzustellen, um dann wieder auf einen höheren Wert (Probenahme nach 24 h) anzusteigen. Möglicherweise sind pH-Schwankungen und damit verbundene Änderungen im Sorptionsverhalten von Uranin für den zeitlichen Verlauf der hier festgestellten, geringfügigen Sorption verantwortlich (mündliche Mitteilung von Herrn H. Behrens). Bei Kontrollproben ohne Sediment wurden um ca. $0,01 \mu\text{g/l}$ erhöhte Uraningehalte gegenüber der Anfangskonzentration festgestellt. Wahrscheinlich handelt es sich dabei um eine Abgabe von Uranin aus den Schüttelgefäßen, die mit Filzstift beschriftet waren (mündliche Mitteilung von Herrn H. Behrens).

Eine quantitative Übertragung der in Batch-Versuchen festgestellten Sorptionskinetik für Uranin auf die Transportversuche ist zum gegenwärtigen Zeitpunkt noch nicht möglich.

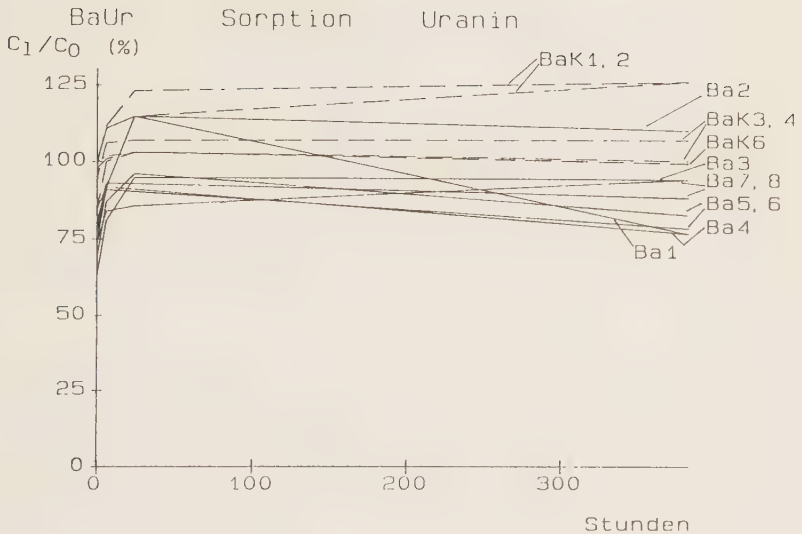


Abb. 65: Batch-Versuch: Sorption Uranin (Punkte durch Hilfslinien verbunden; BaK1 bis BaK6 sind Kontroll-Ansätze ohne Sediment)

GARNIER et al. (1985) beobachteten bei Multitracerexperimenten im Gelände ein Vorseilen von Uranin auch gegenüber ^{13}C , ^2H und J^- und führten dies unter anderem auf kleinere effektive Diffusionsraten von Uranin zurück. Gegenüber den verwendeten chemischen Tracern Chlorid, Nitrat und Sulfat, aber auch gegenüber Arsen, Phosphat oder Cadmium, ist wegen des größeren Moleküldurchmessers von Uranin ebenfalls eine kleinere molekulare Diffusion von Uranin und damit nach GARNIER et al. (1985) ein Vorseilen desselben zu erwarten. Aus dem verzögerten Auftreten von Uranin gegenüber Sulfat muß für die durchgeführten Versuche jedoch geschlossen werden, daß der Einfluß der Diffusion wegen der hohen Abstandsgeschwindigkeiten im Dornach-Grundwasser nicht nachweisbar ist.

6.13. Remobilisierung von Schwermetallen durch erhöhte Salzkonzentrationen

Die auf dem Versuchsfeld Dornach ca. 3 Monate nach den Schwermetallmarkierungen (Versuche D1, D9, D10, D11, D12) durchgeführten Versuche zur Ausbreitung von NaCl , NaSO_4 , NaNO_3 , KF und K_2HPO_4 (Versuche D2, D3, D4, D13, D14, D15, D16) können auch zur Beurteilung der Remobilisierung von Schwermetallen durch erhöhte Salzkonzentrationen herangezogen werden.

Die zur Schwermetallremobilisierung eingesetzten Salze (Firma Merck und Fluka in p. A. Qualität) wurden auf Verunreinigungen durch Schwermetalle untersucht. Es wurden dazu Laborproben mit den im Nachweisbrunnen B8 maximal gemessenen Anionenkonzentrationen angesetzt. Die in diesen Lösungen bestimmten Schwermetallgehalte lagen mit Ausnahme von Blei unter den jeweiligen Nachweisgrenzen.

Die Anionenkonzentrationen im Eingabebrunnen betrugen im Maximum zwischen 40 g/l und 440 g/l (s. Tab. 3) und im Nachweisbrunnen B8 um 100 mg/l (Ausnahme D15 mit 3 mg/l Fluorid). Für die Schwermetalle Cadmium, Blei und Quecksilber konnten bei diesen Geländeversuchen Remobilisierungen festgestellt werden, wobei die zeitliche Verteilung der Schwermetallkonzentrationen in den Nachweisbrunnen in erster Näherung der der Anionen entspricht (Abb. 66 bis 69). Da bei den Durchgangskurven die maximale Konzentration der Anionen und Kationen jeweils gleich 1 gesetzt wurde, täuscht der rasche Konzentrationsanstieg durch Remobilisierung ein Vorseilen von remobilisierten Schwermetallen vor. Dies ist jedoch nicht der Fall; die Remobilisierung findet vielmehr bereits bei kleinen Erhöhungen der Anionenkonzentration statt, erreicht ihr Maximum etwa gleichzeitig wie diese und geht dann in der Regel etwas langsamer als die Anionenkonzentration zurück. Zur Remobilisierung der einzelnen Schwermetalle können folgende Aussagen gemacht werden:

- Bei Quecksilber war ein deutlicher Remobilisierungseffekt nur bei Impfung mit NaCl (Versuch D2) festzustellen. Die Erhöhung der Quecksilberkonzentration durch Remobilisierung betrug maximal $11 \mu\text{g/l}$; dies entspricht 1 % der maximalen Konzentration des Tracerdurchgangs bei der Quecksilbermarkierung in Versuch D1. Die Remobilisierung ist vor allem auf die Bildung von HgCl_2 -Komplexen zurückzuführen. Der Einfluß anderer Anionen auf die Quecksilberremobilisierung war wesentlich geringer.
- Remobilisierungen von Cadmium auf den beiden Versuchsstrecken konnten bei allen Impfungen von Anionen in den Nachweisbrunnen B8 und B7 (hier jedoch wegen zu geringen und unregelmäßigen Cadmiumgehalten nicht mehr auswertbar) beobachtet werden. Die Cadmiumkonzentrationen erhöhten sich im Nachweisbrunnen B8 um $1,4 \mu\text{g/l}$ (dies entspricht ca. 20% der maximalen Cadmiumkonzentration in diesem Nachweisbrunnen). Die Remobilisierung von Cadmium ist nicht primär von dem eingesetzten Salz und dessen Konzentration abhängig, dagegen verringert sie sich mit zunehmender Fließstrecke und mit der Zeit, die seit der Cadmiumimpfung verstrichen ist.
- Eine Remobilisierung von Blei konnte bei den meisten Versuchen wegen der auf dem Versuchsfeld stark wechselnden und bereits vorhandenen Bleikontamination im Grundwasser nicht eindeutig nachgewiesen werden. Bei der Beurteilung der Remobilisierungseigenschaften von Blei mußte außerdem berücksichtigt werden, daß die Tracersalze Natriumchlorid, Kaliumchlorid und Natriumnitrat schwach bleihaltig sind (jeweils ca. $1,5 \mu\text{g/l}$ Blei bei 100 mg/l Anion). Nur bei Versuch D15 mit Kaliumfluorid ist möglicherweise eine Remobilisierung von Blei gegeben (Abb. 69). Hier beträgt die Konzentrationserhöhung gegenüber dem Untergrund maximal $1,2 \mu\text{g/l}$ (dies entspricht ca. 30% der maximal in diesem Nachweisbrunnen ermittelten Bleikonzentration).

- Arsenremobilisierungen konnten nicht nachgewiesen werden.

Die bei der Remobilisierung wirkenden Prozesse können aufgrund des Fehlens nennenswerter Gehalte an Kationenaustauschern (wie Tonminerale und organische Feststoffe) im Dornacher Kies und durch die enge Korrelation im Auftreten der remobilisierten Schwermetalle mit dem Anionendurchgang eingegrenzt werden. Demnach ist die Verdrängung von Schwermetallen von Austauschplätzen durch die erhöhten Konzentrationen an zugegebenen Kationen (Na^+ , K^+) zu vernachlässigen. Die Remobilisierung und der Transport sind im wesentlichen auf eine Erhöhung der Schwermetalllöslichkeiten zurückzuführen. Die Berechnung der Löslichkeit von Cadmium in den Versuchswässern bei höheren Salzkonzentrationen zeigt z. B., daß sie durch die Zugabe von 165 mg NaCl /l um über 14 % erhöht wird (s. Tab. 11). Die Bleilöslichkeit wird demgegenüber weniger stark durch erhöhte Salzkonzentrationen beeinflusst.

Die zu beobachtende Abnahme der Remobilisierung mit der seit den Schwermetallversuchen verstrichenen Zeit kann auf Prozesse wie Diffusion von Tracerionen in die Kornmatrix, Umantelung von sorbierten Tracerionen durch nachfolgend ausfallende Verbindungen oder durch Kristallisation von anfangs amorphen Sorbenten zurückgeführt werden.

Eine allgemein erhöhte Remobilisierung von Schwermetallen ist u. a. auch bei sinkendem pH-Wert des Grundwassers oder beim Auftreten von organischen Komplexbildnern, wie z. B. das als Phosphatersatz in Waschmitteln vorgesehene Nitrilotriazetat, zu erwarten (FÖRSTNER & MÜLLER 1974, FRIMMEL 1982).

Cd-Remobilisierung durch NaCl
C/C_{max}

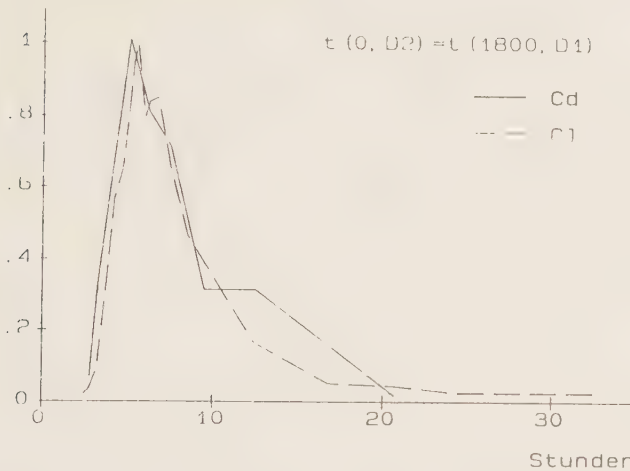


Abb. 66: Cadmium-Remobilisierung durch Natriumchlorid (10 m Fließstrecke; Konzentration nach Abzug des Untergrundes gegen das Maximum des dargestellten Tracerdurchgangs normiert)

Cd-Remobilisierung durch Na₂SO₄
C/C_{max}

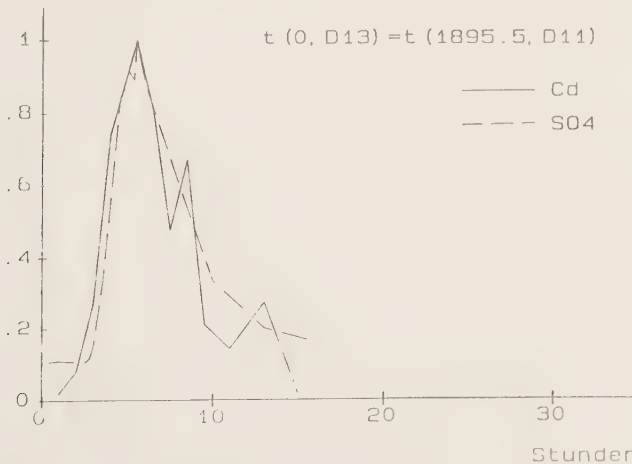


Abb. 67: Cadmium-Remobilisierung durch Natriumsulfat (10 m Fließstrecke; Konzentration nach Abzug des Untergrundes gegen das Maximum des dargestellten Tracerdurchgangs normiert)

Hg-Remobilisierung durch NaCl
C/C_{max}

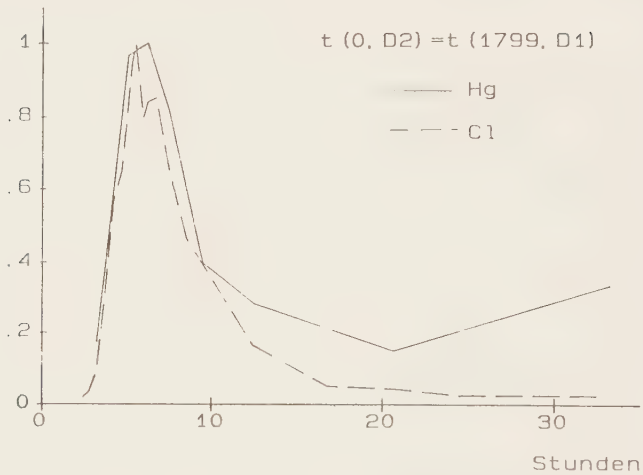


Abb. 68: Quecksilber-Remobilisierung durch Natriumchlorid (10 m Fließstrecke; Konzentration nach Abzug des Untergrundes gegen das Maximum des dargestellten Tracerdurchgangs normiert)

Pb-Remobilisierung durch KF
C/C_{max}

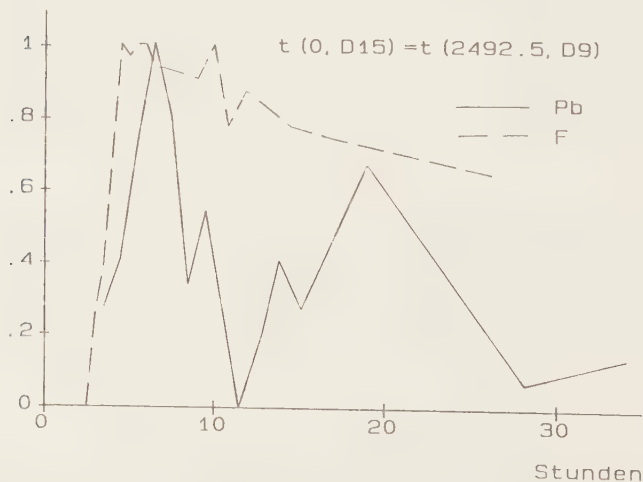


Abb. 69: Blei-Remobilisierung durch Kaliumfluorid (10 m Fließstrecke; Konzentration nach Abzug des Untergrundes gegen das Maximum des dargestellten Tracerdurchgangs normiert)

7. Schlußfolgerungen

7.1. Transportprozesse und Mobilität der untersuchten Stoffe im Grundwasser

Das Ausbreitungsverhalten der untersuchten chemischen Tracer ist wegen unterschiedlicher, den Tracertransport dominierender Prozesse sehr verschieden. Stoffe, bei denen der Transport von gleichen Prozessen dominiert wird, und die dementsprechend ein ähnliches Ausbreitungsverhalten aufweisen, können zu Gruppen zusammengefaßt werden:

- Ein quasi konservatives Transportverhalten (R_t ca. 1, W ca. 100 %) wurde bei den Stoffen Sulfat, Chlorid und Nitrat festgestellt. Unter ihnen weist Sulfat möglicherweise eine etwas höhere Transportgeschwindigkeit auf als Uranin. Die gegenüber Chlorid und Nitrat geringfügig erhöhte Transportgeschwindigkeit von Sulfat wird auf die unterschiedliche Speziesverteilung von Sulfat gegenüber der von Chlorid und Nitrat zurückgeführt. Durch den Einfluß ungeladener Sulfatkomplexe ist eine mögliche Sorption von Sulfat sicher verringert.
- Bei den eingesetzten Konzentrationen von Phosphat und Fluorid ist die Einstellung der maximalen Löslichkeit dieser Tracer im Grundwasser wegen des stöchiometrischen Überschusses der Anionen zu den bei der Bildung fester Mineralphasen beteiligten Kationen nicht sofort möglich. Dies hat den Transport von Tracerkonzentrationen zur Folge, die nicht mit der chemischen Zusammensetzung des Grundwassers im Gleichgewicht stehen, sondern die die maximale Löslichkeit überschreiten. Dadurch treten wesentlich höhere Tracerkonzentrationen in den Nachweisbrunnen auf, als bei sofortigem Gleichgewicht zu erwarten wären. Neben den bei Transportversuchen auftretenden, von der Aufenthaltszeit der Tracer abhängigen Fällungsreaktionen konnten vor allem

bei Phosphat in Batch-Versuchen langsam ablaufende Sorptions- bzw. Fällungsprozesse nachgewiesen werden. Die Trennung zwischen Sorption und Fällung ist hier aber auch bei Variation der Eingabekonzentration nicht möglich, da höhere Eingabekonzentrationen sowohl eine Reduktion des auf die gesamte Tracermenge bezogenen, sorbierten Traceranteils als auch des ausgefällten Traceranteils zur Folge haben. Der Transport von Phosphat wird demnach durch eine verzögerte Einstellung der chemischen sowie der physiko-chemischen Gleichgewichtsbedingungen dominiert.

- Der Transport von Kalium wird dagegen ausschließlich durch Sorption und Desorption bestimmt. Die Retardationsfaktoren sind bei hohen Anfangskonzentrationen niedriger als bei kleinen, außerdem werden sie durch die Länge der Fließstrecke kaum beeinflusst. Unabhängig von Anfangskonzentration und Fließstrecke tritt eine geringfügige Verminderung der Wiedererhaltsrate um ca. 10 % auf.
- Unterschiedliche Speziesverteilungen in Abhängigkeit von der jeweiligen Chloridkonzentration und die damit verbundenen unterschiedlich wirksamen Sorptions- bzw. Desorptionsprozesse beeinflussen den Transport von Quecksilber. So ist die Retardierung von Quecksilber bei hohen Chloridkonzentrationen gering ($R_t = 1,3$), bei niedrigen Chloridkonzentrationen (unter 100 mg/l) dagegen hoch ($R_t = 22$). Die von MAC NAUGHTON (1974) nachgewiesene geringe Sorption von bei hohen Chloridkonzentrationen vorliegenden Quecksilberchloridkomplexen ($HgCl_2$) gegenüber den Quecksilberkomplexen bei niedrigen Chloridkonzentrationen (v. a. $Hg(OH)_2$) wird als Ursache für dieses Verhalten angesehen.
- Irreversible Sorption dominiert den Transport von Arsen und führt zu nur geringfügig erhöhten Retardationsfaktoren, aber zu deutlich verminderten Wiedererhaltungsmengen.

- Durch Sorptions- und Desorptionsprozesse sowie durch eine begrenzte Tracerlöslichkeit wird die Ausbreitung von Cadmium und Blei dominiert. Das verzögerte erste Auftreten von Blei und Cadmium im Nachweisbrunnen ist auf Sorption und Desorption zurückzuführen. Der zeitlich langgezogene Tracerdurchgang bei niedrigen Konzentrationen wird im wesentlichen durch die Rücklösung von ausgefällten Traceranteilen verursacht.

Zur Beurteilung der Mobilität von chemischen Tracern bei der Untergrundpassage wurden stoffspezifische Dispersivität, Retardationsfaktor und Wiedererhalt herangezogen, da aus diesen Größen sowohl Zeitpunkt, Dauer als auch maximal auftretende Konzentrationen der Tracerdurchgangskurve abgeleitet werden können. Die untersuchten Anionen und Kationen sind in der Reihenfolge abnehmender Mobilitäten im folgenden charakterisiert:

a) Anionen (Reihenfolge: abnehmende Mobilität):

1. Chlorid, Nitrat und Sulfat zeigen bei den gegebenen Versuchsbedingungen eine uneingeschränkte Mobilität. Die Parameter der Durchgangskurven sind praktisch identisch mit denen des konservativen Referenztracers Uranin.
2. Die Ausbreitung von Phosphat ist stark abhängig von der eingegebenen Phosphatmenge. Je geringer die Eingabe, um so deutlicher treten Wechselwirkungen mit der Umgebung auf. Bei Phosphat werden bei Geländeversuchen im Mittel Wiedererhaltsraten von ca. 60 %, stoffspezifische Dispersivitäten zwischen 1,1 m und 4 m und Retardationsfaktoren zwischen 1,3 und 2,7 festgestellt.
3. Der Fluoridtransport wird von den gleichen Mechanismen bestimmt wie der von Phosphat. Die Fluoridmobilität ist

bei den durchgeführten Versuchen jedoch geringer: Wiedererhalt ca. 50 %, Retardationsfaktor ca. 6 und erhöhte stoffspezifische Dispersivitäten.

b) Kationen (Reihenfolge: abnehmende Mobilität):

1. Der hohe Wiedererhalt von 90 % weist Kalium als das mobilste der untersuchten Kationen aus. Der Transport von Kalium ist bei der Untergrundpassage retardiert (R_t ca. 3). Erhöhte stoffspezifische Dispersivitäten beschreiben den zeitlich langgezogenen Tracerdurchgang.
2. Das Ausbreitungsverhalten von Quecksilber unterscheidet sich bei den durchgeführten Versuchen von dem des Kaliums vor allem durch eine Immobilisierung von 40 % bis 50 % der in das Grundwasser eingegebenen Quecksilbermenge. Der Transport wird ebenso wie der von Kalium durch hohe stoffspezifische Dispersivitäten (6 m) charakterisiert und ist retardiert (R_t ca. 9). Bei hohen Chloridgehalten (3500 mg/l) nimmt die Mobilität zu.
3. Die Mobilität von Arsen ist etwas geringer als die von Quecksilber. Arsen zeigt einen mittleren Wiedererhalt von 50 %. Arsen wird beim Transport im vorliegenden Grundwasser nur geringfügig verzögert. Die maximal im Nachweisbrunnen auftretende Konzentration von Arsen ist daher höher als die von Quecksilber, der Tracerdurchgang jedoch zeitlich kürzer.
4. Die geringsten Wiedererhalte wurden bei Cadmium mit ca. 40 % festgestellt. Die nachgewiesenen maximalen Konzentrationen, die Dauer der Tracerdurchgänge sowie die stark erhöhten Retardationen und stoffspezifischen Dispersivitäten beruhen bei den durchgeführten Versuchen im wesentlichen auf der begrenzten Löslichkeit. Ein rascherer Cad-

miumtransport findet dagegen statt, wenn am Filtermaterial bereits Cadmium angelagert ist. Die Cadmiumlöslichkeit in den Versuchswässern ist geringer als die von Blei. Wegen der schwankenden Bleibelastung des Grundwassers in Dornach und den damit verbundenen Ungenauigkeiten war die quantitative Auswertung der Geländeversuche mit Blei jedoch nicht möglich.

In den Geländeversuchen wurde schließlich Remobilisierbarkeit durch erhöhte Salzkonzentrationen vor allem bei Cadmium, in untergeordnetem Maße auch bei Blei und Quecksilber festgestellt.

7.2. Abhängigkeiten zwischen Dispersivität und Fließstrecke

Die mittlere Dispersivität von Uranin im fluvioglazialen Dornach-Kies beträgt auf dem Versuchsfeld Dornach bei 10 m

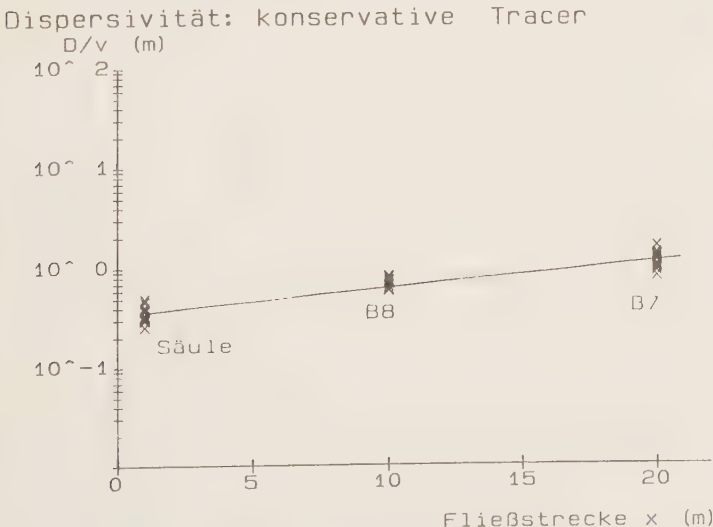
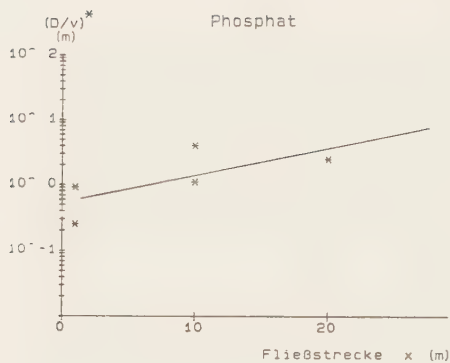
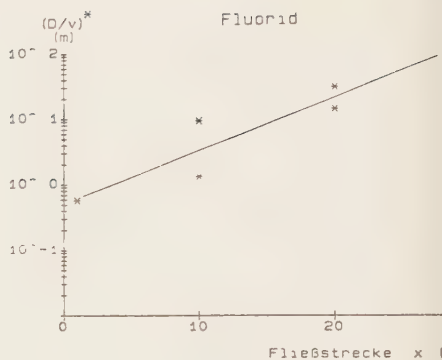


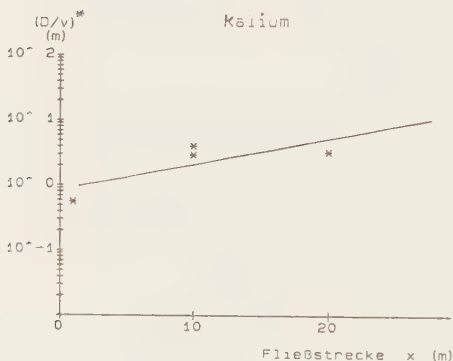
Abb. 70: Dispersivitäten konservativer Tracer in der Säule und im quartären Grundwasserleiter in Dornach. Die Ausgleichsgerade gibt die mittlere Zunahme der Dispersivität wieder



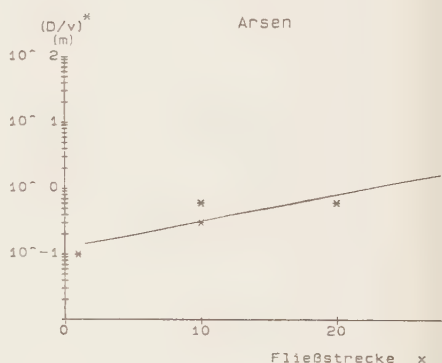
a)



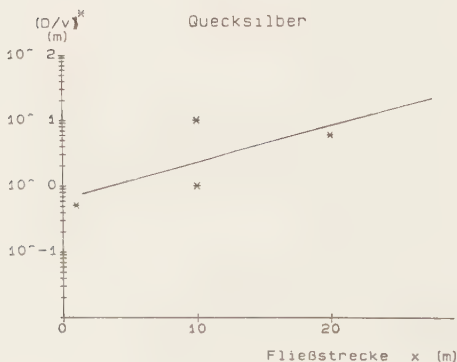
b)



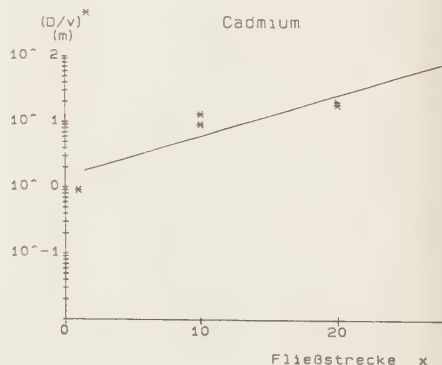
c)



d)



e)



f)

Abb. 71: Stoffspezifische Dispersivitäten reaktiver Tracer in der Säule und im quartären Grundwasserleiter in Dornach bei verschiedenen langen Fließstrecken. Die Ausgleichsgerade gibt die mittlere Zunahme der stoffspezifischen Dispersivität wieder. a) Phosphat, b) Fluorid, c) Kalium, d) Arsen, e) Cadmium und f) Quecksilber.

Fließstrecke 0,70 m ($\pm$ 0,076 m) und bei 20 m Fließstrecke 1,1 m ($\pm$ 0,17 m). Bei den durchgeführten Säulenversuchen beträgt die Dispersivität des Wasserleiters 0,35 m ($\pm$ 0,06 m).

Die relativ hohen Dispersivitäten des Dornach Kiesel in den Säulenversuchen sind (im Unterschied zu KLOTZ & MOSER 1974, KLOTZ et al. 1980, FREEZE & CHERRY 1979) auf das inhomogene Filtermaterial und auf möglicherweise durch die Breite der Säule bevorzugt auftretende Bereiche unterschiedlicher Durchlässigkeiten, wie sie im Gelände auch vorkommen, zurückzuführen. Unter Berücksichtigung der Länge der Fließstrecke (Abb. 70) sind die Dispersivitäten in der Säule gut mit den in Dornach und anderen quartären Sedimenten beobachteten Dispersivitäten (MATTHESS et al. 1985, BEHRENS & SEILER 1981) zu vergleichen. Die stoffspezifischen Dispersivitäten reaktiver Tracer nehmen stärker mit der Länge der Fließstrecke zu als jene konservativer Tracer (Abb. 71). Die Zunahme der stoffspezifischen Dispersivität mit der Fließstrecke ist im allgemeinen um so größer, je reaktiver sich der nicht-konservative Tracer im Grundwasser verhält.

7.3. Vergleich zwischen Säulen- und Geländeversuchen

Mit zunehmender Fließstrecke zeigen die Retardationsfaktoren nicht-konservativer Tracer im allgemeinen eine Zunahme, der Wiedererhalt dagegen eine Abnahme. Dies ist unter Berücksichtigung der Reaktionskinetik auf die erhöhte Aufenthaltsdauer des reaktiven Tracers im Filtermaterial, verbundenen mit einer vollständiger ablaufende Sorption, und auf das erhöhte Angebot an Sorptionsflächen zurückzuführen.

Bei Transportversuchen mit den konservativen chemischen Tracern Chlorid, Nitrat und Sulfat ergeben sich bei beiden Versuchsanordnungen dieselben, relativ zu Uranin bestimmten Retardationsfaktoren. Auch der Wiedererhalt und die stoffspezifischen Dispersivitäten zeigen keine durch die unterschiedlichen Versuchseinrichtungen bedingten Abweichungen.

Bei nicht-konservativen Stoffen können jedoch beträchtliche Unterschiede zwischen Säulen- und Geländeversuchen auftreten. Es ergeben sich bei Säulenversuchen z. T. Wiedererhaltsraten, die weniger als 4 % der im Geländeversuch ermittelten Werte ausmachen.

- Fehlerhafte Schlüsse können aus den Ergebnissen der Cadmium-Säulenversuche bei ihrer Übertragung auf Geländebedingungen gezogen werden, denn in den Säulenversuchen (s. auch ISENBECK et al. 1985) ergeben sich keine Hinweise auf eine Rücklösung, die bei den Geländeversuchen D1 und D2 jedoch nachgewiesen werden konnte. Dabei müssen selbstverständlich auch Unterschiede im Chemismus, wie hier zwischen entlüftetem Wasser und Grundwasser, in ihrem Einfluß auf Löslichkeiten berücksichtigt werden (s. Kap. 5.4.). Der Einfluß unterschiedlicher Löslichkeiten ist vermutlich jedoch nicht allein für die geringen Wiedererhalte in den Säulenversuchen verantwortlich, da auch bei Bleimarkierungen in der Säule trotz der erhöhten Bleilöslichkeit in entlüftetem Wasser nur sehr geringe Wiedererhalte bestimmt wurden.
- Der Wiedererhalt der Markierungsstoffe Quecksilber, Arsen und Phosphat nimmt in Geländeversuchen bei zunehmender Fließstrecke (10 m und 20 m Fließstrecke) ab. Demnach mußten sich in den Säulenversuchen bei der Fließstrecke von 1 m generell größere Wiedererhaltsraten als im Geländeversuch ergeben. Bei den Säulenversuchen wurden jedoch für Quecksilber kleinere, für Arsen und Phosphat praktisch gleich große Wiedererhaltsraten wie bei den Geländeversuchen festgestellt.

Unter Berücksichtigung der Retardationsfaktoren aus Geländeversuchen ergibt sich folgende Reihenfolge abnehmender Mobilität:

Sulfat $\geq$ Uranin $\geq$ Chlorid = Nitrat $\gg$ Arsen $>$ Phosphat $>$ Kalium $>$ Fluorid $>$ Quecksilber $>$ Cadmium.

Die Retardationsfaktoren aus Säulenversuchen zeigen wesentlich geringere tracerspezifische Unterschiede als die in Geländeversuchen bestimmten. Im Zusammenhang mit einer im Vergleich zur mittleren Aufenthaltszeit (t_0) langsameren Reaktionskinetik und untergeordneter bzw. fehlender Desorption bzw. Rücklösung ist bei reaktiven Tracern porenselaktiver Transport zu erwarten, wenn Bereiche höherer Durchlässigkeit im Filtermaterial vorhanden sind. Dies kann zur Verringerung des Retardationsfaktors unter den Wert 1 führen, wie dies bei einem Teil der Säulenversuche mit Arsen, Phosphat und Blei festgestellt werden konnte. Bei den längeren Fließwegen in Geländeversuchen tritt der Effekt des porenselaktiven Transportes wegen der größeren mittleren Aufenthaltszeiten (t_0) zurück. Außerdem kommt der Rücklösung von ausgefallenem Tracer in Säulenversuchen eine geringere Bedeutung zu, als dies in Geländeversuchen festgestellt wurde. Beim Vergleich der Retardationsfaktoren aus Säulenversuchen ergibt sich daher eine etwas unterschiedliche (qualitative) Reihenfolge abnehmender Mobilität der untersuchten Markierungsstoffe als bei den Geländeversuchen:

Arsen $>$ Sulfat $\geq$ Uranin $\geq$ Nitrat $\geq$ Chlorid $\geq$ Phosphat $>$ Fluorid $>$ Quecksilber $>$ Cadmium $>$ Blei.

Beim Vergleich der Wiedererhaltsraten aus Säulen- und Laborversuchen wurden erhebliche Unterschiede zu den Geländeergebnissen festgestellt, die auf eine untergeordnete Rolle der Rücklösung von ausgefallenem Tracer bei Säulenversuchen sowie z. T. auch auf die unterschiedlichen Tracerlöslichkeiten in den verwendeten Versuchswässern zurückzuführen sind.

Aus den Ergebnissen der Säulenversuche mit Cadmium ergaben sich keine Hinweise auf die geschilderte Rücklösung. Bei

Säulenversuchen mit Blei konnte bei hoher Anfangskonzentration eine verzögerte Rücklösung von ausgefallenem Blei beobachtet werden. Der Wiedererhalt von Blei betrug jedoch trotz der beobachteten Rücklösung nur 1 %.

Die unterschiedlichen Tracerlöslichkeiten in den verwendeten Versuchswässern können dabei nicht allein für die Unterschiede verantwortlich gemacht werden. Um genauere Vergleiche zwischen Gelände- und Säulenversuchen durchführen zu können, sind weitere Untersuchungen mit identischen Versuchswässern im Gelände und im Labor notwendig.

Die ermittelten stoffspezifischen Parameter t_t sowie $(D/v)^*$ beschreiben die Wechselwirkungen des Gesteins mit dem Tracer für die gegebenen Randbedingungen pauschal. Eine Übertragung auf andere Fließstrecken ist daher durchaus problematisch. Auswertungsmethoden, die den Einfluß der chemischen und hydraulischen Randbedingungen berücksichtigen können, sind deshalb wünschenswert, wenn auch für Geländebedingungen bislang schwer anwendbar. Zu beachten ist dabei, daß in oberflächennahen, schnellfließenden Grundwässern die Kinetik der Reaktionen eine große Rolle spielen kann (z. B. Versuche D15 bis D18).

7.4. Vergleich zwischen Batch- und Transportversuchen

Die in Batch-Versuchen bestimmten Verteilungskoeffizienten (K_d -Werte) werden allgemein mit Hilfe der "Retardationsgleichung" (Gl. 21, BAESTLE 1967) in Retardationsfaktoren umgerechnet (FREEZE & CHERRY 1979, KLOTZ 1982). Dabei ergeben sich aus den statischen Batch-Versuchen erfahrungsgemäß wesentlich höhere Retardationsfaktoren (Tab. 29) als sie experimentell in dynamischen Transportversuchen festgestellt werden (s. z. B. KLOTZ 1982).

Die in Batch-Versuchen ermittelten Sorptionsgleichgewichte und die qualitativen Aussagen zur Reaktionskinetik können nach den Ergebnissen dieser Arbeit nicht direkt mit den Transportversuchen in Beziehung gebracht werden. Sie dienen nur als qualitative Hilfe zur Beurteilung des Tracerverhaltens im Grundwasser.

Tracer	Batch-Versuche			Geländeversuche		
	C ₀ [mg/l]	R _s [cm ³ /g]	R _t (R _s)	C ₀ [mg/l]	C _{max} [mg/l]	R _t
PO ₄	2,0	> 46	> 507			
	14,8	50	551	60000	6	2,7
	147,8	6,9	77	162000	42	1,3
F	3,8	12	133			
	18,5	2,4	27	45000	3	6,7
	165,7	5,5	61	110000	13	1,3
Cd	0,0021	73	804			
	0,0152	280	3081	10000	0,004	1200
	0,13	2000	22000	10000	0,007	2400
Pb	0,0075	15	166			
	0,059	110	1211	5000	0,003	-
	0,578	850	9351	5000	0,006	-
Hg	0,0008	> 7	> 78			
	0,008	> 90	> 991	160	0,003	22
	0,051	> 640	> 7041	8000	1,4	1,3

Tab. 29: Vergleich der aus Sorptionskoeffizienten (R_s , für $R_s = K_d$) nach Gleichung (21) berechneten Retardationsfaktoren ($R_t(R_s) = 1 + \gamma/n * K_d$ für $\gamma = 2,2 \text{ g/cm}^3$ und $n = 0,2$) mit den in Geländeversuchen ermittelten Retardationsfaktoren ($R_t = t_t/t_0$); C_{max} = maximale Konzentration nach 10 m Fließstrecke.

Aus Batch-Versuchen ergibt der Vergleich der Sorptionskoeffizienten ohne den Einfluß von Ausfällungen folgende Reihe abnehmender Mobilität:

Uranin >> Fluorid > Phosphat > Quecksilber > Blei > Cadmium.

7.5. Ausblick

Die Geländeversuche auf dem Versuchsfeld Dornach wurden bei momentaner Tracereingabe auf Fließstrecken von 10 m und 20 m durchgeführt. Diese Randbedingungen sind nur für einen Teil der denkbaren Schadstoffeinträge in das Grundwasser zutreffend und nicht ohne weiteres auf andere Verhältnisse übertragbar. Folgende weitere Untersuchungen wären wünschenswert: Durch Versuche auf längeren Fließstrecken sind weitere Aussagen zur Reaktionskinetik, z. B. von Phosphat, sowie zur Längenbeziehung der stoffspezifischen Dispersivität $(D/v)^*$ möglich. Ferner könnten vor allem bei Schadstoffen mit einer beschränkten Löslichkeit durch gering dosierte, jedoch permanente Tracereingabe in den Eingabebrunnen die Verhältnisse bei der Infiltration von belastetem Oberflächen- oder Sickerwasser (z. B. bei Uferfiltration) bzw. bei der Auslaugung geogener oder anthropogener Schadstoffvorkommen berücksichtigt werden.

Die bei den durchgeführten Experimenten erhaltenen Parameter stoffspezifische Dispersivität $(D/v)^*$ sowie der Retardationsfaktor R_t sind zur Abschätzung des örtlichen und zeitlichen Kontaminationsverlaufs geeignet, wenn die im allgemeinen festgestellte Zunahme der stoffspezifischen Dispersivität und des Retardationsfaktors mit der Fließstrecke sowie die zu erwartende Abnahme des Wiedererhaltes (W) hinreichend genau bekannt sind. Eine detailliertere Modellierung der Grundwasserströmung unter Berücksichtigung der Mikro- und Makrodispersion (FRIND et al. 1987) könnte jedoch die Grundlage für die Anwendung deterministischer Modelle des Stofftransportes unter Berücksichtigung chemischer und physikalischer Stoffkonstanten darstellen.

Die Berücksichtigung unterschiedlicher geochemischer Verhältnisse ist gegeben. Der Einfluß verschiedener Ionenaktivitäten auf die Löslichkeit und Speziesverteilung von Wasserinhalts-

stoffen kann mit Hilfe geochemischer Modelle (z. B. BALL et al. (1987), PARKHUST et al. (1982)) berechnet werden. Möglicherweise könnte auch die Beeinflussung der Transportprozesse durch unterschiedliche Speziesverteilungen wie bei Quecksilber nachgewiesen und modellmäßig erfaßt werden. Weiterführende Experimente unter Berücksichtigung verschiedener geochemischer Bedingungen sind dazu erforderlich.

8. Zusammenfassung

Die Stoffe Chlorid, Nitrat, Sulfat, Phosphat, Fluorid, Kalium, Arsen, Blei, Cadmium sowie Quecksilber wurden zur Ermittlung ihres Ausbreitungsverhaltens im Grundwasser quaritärer Kiese ausgewählt. Sie sind wegen ihrer Toxizität in bereits niedrigen Konzentrationen oder in Zusammenhang mit der Düngung landwirtschaftlicher Flächen oder aufgrund ihres Anfalls auf Verkehrsflächen und in Deponien von Bedeutung bei der Trinkwassergewinnung.

Zur Beurteilung der Mobilität der 10 untersuchten Substanzen (chemische Tracer) wurden diese gemeinsam mit dem konservativen Referenztracer Uranin als Markierungsstoffe in dem Grundwasserleiter auf dem Versuchsfeld Dornach bei München und in Durchlaufsäulenversuchen mit gleichem Filtermaterial wie auf dem Versuchsfeld eingesetzt. Ergänzend zu den Transportversuchen wurden Batch-Versuche durchgeführt.

Insgesamt wurden 19 Geländeversuche, 24 Säulenversuche und 24 Batchversuche bei verschiedenen Tracer-Anfangskonzentrationen und Fließstrecken zur Beurteilung der Mobilität der 10 zu untersuchenden Markierungsstoffe durchgeführt. Alle Versuche wurden in fluvioglazialen sandigen Kiesen vorgenommen, die zu über 90 Gewichtsprozent aus Carbonatgeröllen bestanden.

Mit Hilfe geochemischer Modelle (Wateq4F und Phreeqe) wurde der Einfluß der Wasserchemie auf Löslichkeit und Speziesverteilung der Tracer berücksichtigt.

Während die Ausbreitung des konservativen Referenztracers im Grundwasserleiter ausschließlich vom Grundwasserfluß abhängig ist, kann die Mobilität der untersuchten Substanzen auch durch ihre Löslichkeit im Grundwasser und durch Sorptions/Desorptionsprozesse an Kornoberflächen des porösen Mediums beeinflusst werden. Mikrobieller Tracerabbau kann bei den gege-

benen Versuchsbedingungen ausgeschlossen werden, da alle Geländeversuche bei Abstandsgeschwindigkeiten des Grundwassers von 35 m/d und auf Fließstrecken von 10 und 20 m durchgeführt wurden.

Die Mobilität der chemischen Tracer wurde anhand ihrer Konzentrations-Zeit-Verteilung am Nachweisort (Durchgangskurve) im Vergleich zu der Konzentrations-Zeit-Verteilung des konservativen Referenztracers beurteilt. Die experimentell bestimmten Durchgangskurven wurden mit Hilfe des Dispersionsmodells ausgewertet. Folgende, die Fließbewegung des Wassers bzw. den Tracertransport beschreibende Fließparameter wurden nach einem best-fit-Verfahren ermittelt:

- mittlere Aufenthaltszeit des Wassers zwischen Eingabe- und Nachweisort (t_0),
- mittlere Aufenthaltszeit des chemischen Tracers (t_t),
- die Dispersivität des konservativen Tracers (D/v)
- und die durch Wechselwirkungen zwischen Tracer, porösem Medium und Grundwasser beeinflusste stoffspezifische Dispersivität des chemischen Tracers ($(D/v)^*$).

Der Wiedererhalt (W) der eingesetzten Tracer in Gelände- und Säulenversuchen wurde aus der experimentellen Durchgangskurve, der Retardationsfaktor nach $R_t = t_t/t_0$ berechnet. Es zeigte sich, daß je nach eingesetztem Tracer jeweils unterschiedliche Prozesse den Tracertransport dominieren können.

Ein weitgehend konservatives Transportverhalten (R_t ca. 1, W ca. 100 %) wurde bei den Stoffen Sulfat, Chlorid und Nitrat in Labor- und Geländeversuchen festgestellt. Sulfat weist eine geringfügig höhere Transportgeschwindigkeit als Uranin, Chlorid und Nitrat auf. Dies wird auf die unterschiedliche Speziesverteilung von Sulfat gegenüber der von Chlorid und Nitrat zurückgeführt. Der Chlorid- und Nitrattransport ist geringfügig gegenüber Uranin verzögert.

Eine langsame Reaktionskinetik sowie Sorption und Desorption dominieren den Transport von Phosphat und Fluorid. Die in den Nachweisbrunnen festgestellten Fluorid- bzw. Phosphatkonzentrationen sind wesentlich höher, als es der lokalen Einstellung der maximalen Löslichkeit im Bereich des Eingabebrunnens entsprechen würde. Der Transport von Fluorid und Phosphat erfolgt demnach zumindest auf einem Teil der Fließstrecke in Konzentrationen, die oberhalb der im chemischen Gleichgewicht zu erwartenden Löslichkeit liegen.

Sorption und Desorption verzögern den Transport von Kalium. Eine geringfügige Verminderung des Wiedererhaltes wurde festgestellt.

Unterschiedliche Speziesverteilungen in Abhängigkeit von der jeweiligen Chloridkonzentration und damit verbunden ein unterschiedliches Ausmaß der Sorption bzw. Desorption beeinflussen den Transport von Quecksilber.

Irreversible Sorption dominiert den Transport von Arsen und führt zu nur geringfügig erhöhten Retardationsfaktoren, jedoch zu deutlich verminderten Wiedererhaltungsmengen.

Die Mobilität von Cadmium und Blei in dem untersuchten Grundwasser wird sehr stark durch das carbonatische Ausgangsgestein und den damit verbundenen Wasserchemismus bestimmt. Wegen der geringen Löslichkeit von Cadmium und Blei in kalkhaltigen Grundwässern kommt es bei der Impfung zu Ausfällungen von Carbonaten. Durch die bereits vorhandenen schwankenden Bleikonzentrationen im Dornach-Grundwasser konnten zur Beurteilung des Transportverhaltens von Blei nur die Geländeversuche des im Transportverhalten vergleichbaren Cadmiums herangezogen werden. Diese Geländeversuche zeigen, daß mindestens 40 % des in das Grundwasser gelangten Cadmiums durch Rücklösung im Grundwasserstrom transportiert wird. Durch eine

zudem starke Sorption von Cadmiumionen an Carbonatoberflächen wird der Transport sehr stark retardiert. Das Auftreten des Konzentrationsmaximums ist wahrscheinlich von der für die Rücklösung des Cadmiums benötigten Zeitspanne abhängig. Beim Vergleich der mittleren Aufenthaltszeiten von Uranin und Cadmium ergaben sich Retardationsfaktoren bis zu 2400. Liegt bereits eine starke Belastung des Grundwasserleiters mit Cadmium vor, wird das Cadmium schneller transportiert und erreicht - zumindest auf der Fließstrecke von 10 m - höhere Konzentrationen. Die dominierenden Prozesse beim Transport von Cadmium und Blei sind demnach sowohl die geringe Löslichkeit dieser Stoffe im vorliegenden Grundwasser als auch deren starke Sorption an Carbonatoberflächen.

Bei Transportversuchen zur Ausbreitung von Anionen wurde eine Remobilisierung von Schwermetallen durch erhöhte Chlorid-, Sulfat- und Fluoridkonzentrationen festgestellt. Da die Konzentrationsverteilung der remobilisierten Schwermetalle der der Anionen im wesentlichen entsprach, wird davon ausgegangen, daß die Remobilisierung vor allem durch Löslichkeitserhöhungen bei erhöhten Salzkonzentrationen hervorgerufen wird. Dies konnte durch geochemische Berechnungen bestätigt werden. Eine deutliche Remobilisierung von Schwermetallen war bereits bei kleinen Erhöhungen der Salzkonzentration festzustellen.

Unter Berücksichtigung der Retardationsfaktoren (Mittelwerte) aus Geländeversuchen ergibt sich folgende Reihenfolge abnehmender Mobilität:

Sulfat $\geq$ Uranin $\geq$ Chlorid = Nitrat $>$ Arsen $>$ Phosphat $>$ Kalium $>$ Fluorid $>$ Quecksilber $>$ Cadmium.

Die Retardationsfaktoren aus Säulenversuchen zeigen im allgemeinen geringere tracerspezifische Unterschiede als die in Geländeversuchen bestimmten. Durch den Einfluß des porense-

lektiven Fließens im Zusammenhang mit der Reaktionskinetik wurden in Säulenversuchen bei verschiedenen reaktiven Wasserinhaltsstoffen Retardationsfaktoren unter dem Wert 1 gemessen. Beim Vergleich der Retardationsfaktoren (Mittelwerte) aus Säulenversuchen ergibt sich daher eine etwas andere Gewichtung der Reihenfolge abnehmender Mobilität als bei den Geländeversuchen:

Arsen > Sulfat $\geq$ Uranin $\geq$ Nitrat $\geq$ Chlorid $\geq$ Phosphat > Fluorid > Quecksilber > Cadmium > Blei.

Beim Vergleich der Wiedererhaltsraten aus Säulen- und Laborversuchen wurden bei reaktiven Tracern erhebliche Unterschiede festgestellt, die auf eine untergeordnete Rolle der Rücklösung von ausgefallenem Tracer bei Säulenversuchen zurückzuführen sind. Die unterschiedlichen Tracerlöslichkeiten in den chemisch verschiedenen Versuchswässern bei Labor- und Geländeversuchen können dabei nicht allein für die nachgewiesenen Unterschiede verantwortlich gemacht werden.

Aus Batch-Versuchen ergibt sich schließlich beim Vergleich der Sorptionskoeffizienten ohne den Einfluß von Ausfällungen folgende Reihe mit abnehmender Mobilität:

Uranin > Fluorid > Phosphat > Quecksilber > Blei > Cadmium,

Sie ist sowohl quantitativ als auch qualitativ deutlich verschieden von den Mobilitätsreihen aus Säulen- und Geländeversuchen.

Die bei den durchgeführten Experimenten erhaltenen Parameter stoffspezifische Dispersivität $(D/v)^*$ sowie der Retardationsfaktor sind zur Abschätzung von Kontaminationsverläufen geeignet, wenn die im allgemeinen festgestellte Zunahme der stoffspezifischen Dispersivität und des Retardationsfaktors (R_t) mit der Fließstrecke sowie die zu erwartende Abnahme

des Wiedererhaltes (W) hinreichend genau bekannt sind. Dies ist bei gleichartigen sedimentologischen und chemischen Randbedingungen in der Regel der Fall, so daß dann innerhalb gewisser Fehlergrenzen Vorraussagen über Kontaminationsverläufe möglich sind.

9. Literaturverzeichnis

ANDERSSON, A.-C. & GEDDA, C. (1981): Groundwater Pollution by Arsenic.- Proc. of an Internat. Symp. Studies of Environmental Science, 17: 217-224; Amsterdam (Elsevier).

BAHR, J. M. & RUBIN, J. (1987): Direct Comparison of Kinetic and Local Equilibrium Formulations for Solute Transport Affected by Surface Reactions.- Water Resour. Res., 23 (3): 438-452; Washington, D. C..

BAETSLE, L. H. (1967): Computational Methods for the Prediction of Underground Movement of Radionuclides.- Nuclear Safety, 8 (6): 576-588; Washington, D. C..

BAETSLE, L. H. (1969): Migration of Radionuclides in Porous Media.- In: Duhamel, A. M. F. [ed.]: Progress in Nuclear Energy, Series XII, Health Physics, 2: 707-730; London, New York, Paris, Los Angeles (Pergamon).

BALL, J. W., NORDSTROM, D. K., ZACHMANN, D. W. (1987): Wateq4F - A Personal Computer Fortran Translation of the Geochemical Model Wateq2 with Revised Data Base. U.S. Geol. Survey, Menlo Park, California.

BEAR, J. (1972): Dynamics of Fluids in Porous Media.- 764 S.; New York (American Elsevier).

BEHRA, P. (1987): Etude du comportement d'un micropolluant métallique - le mercure - au cours de sa migration à travers un milieu poreux saturé: identification expérimentale des mécanismes d'échanges et modélisation des phénomènes.- Diss. Univ. Strasbourg, 191 S.; Strasbourg.

BEHRENS, H. (1971): Untersuchungen zum quantitativen Nachweis von Fluoreszenzfarbstoffen bei ihrer Anwendung als hydrologische Markierungstoffe.- Geol. Bav., 64: 120-131; München (Bayer. Geol. L.-Amt).

BEHRENS, H. (1982): Tracerverfahren zur Strömungs- und Abflußmessung.- In: Dt. Verb. Wasserwirtsch. Kulturbau [Hrsg.]: DVWK-Fortbildungslehrgang Hydrologie Hydrometrie., 18-1 - 18-22; Koblenz.

BEHRENS, H., SEILER, K.-P., NEUMAIER, F. (1980): Geländeversuche mit Fluoreszenz-Tracern zur Wasserbewegung im wasserungesättigten Lockergestein in den Tälern der Bayerischen Alpen.- Z. dt. geol. Ges., 131: 129-138; Hannover.

BEHRENS, H. & SEILER, K.-P. (1981): Field Tests on Propagation of Conservative Tracers in Fluvio-glacial Gravels of Upper Bavaria.- In: W.v.Duijvenboden, P. Glasbergen, H.v.Lelyveld [eds.], Quality of Groundwater. Studies in Environmental Science, 17: 649-657; Amsterdam (Elsevier).

BRÜMMER, G. (1981): Ad- und Desorption oder Ausfällung und Auflösung als Lösungskonzentration bestimmende Vorgänge in Böden.- Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch., 30: 7-18; Göttingen.

BUSCH, K. & LUCKNER, L. (1974): Geohydraulik für Studium und Praxis.- 442 S.; Stuttgart (Enke).

CAMERON, D. R. & KLUTE, A. (1977): Convective-Dispersive Solute Transport with a Combined Equilibrium and Kinetic Adsorption Model.- Water Resour. Res., 13 (1): 183-188; Washington, D. C..

CAMPBELL, D. J. V., PARKER, A., REES, J. F., ROSS, C. A. M. (1983): Attenuation of Potential Pollutants in Landfill Leachate by Lower Greensand. Waste Management & Research, 1: 31-52; London, New York.

CARNAHAN, C. L. & REMER, J. S. (1984): Nonequilibrium and Equilibrium Sorption with a Linear Isotherm During Mass Transport through an Infinite Porous Medium: some analytical Solutions.- J. Hydrol., 73: 227-258; Amsterdam.

CHRISTENSEN, T. H. (1985): Cadmium Soil Sorption at Low Concentrations: III. Prediction and Observation of Mobility.- Water, Air, Soil Pollution, 26: 255-264; Dordrecht.

DAMRATH, R., KOBUS, H., SCHÖTTLER, U., ZIPFEL, K. (1979): Wasserinhaltsstoffe im Grundwasser - Reaktionen, Transportvorgänge und deren Simulation.- Umweltbundesamt [Hrsg.], Berichte 4/79: 232 S.; Berlin.

DARCY, H. (1856): Les fontaines publiques de la ville de Dijon.- 647 S.; Paris (Dalmont).

DAVIS, J. A., FULLER, C. C., COOK, A. D. (1987): A Model for Trace Metal Sorption Processes at the Calcite Surface: Adsorption of Cd^{2+} and Subsequent Solid Solution Formation.- Geochim. et Cosmochim. Acta, 51: 1477-1490; Elmsford, New York.

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung (1987): Physikalische, chemische, biologische und bakteriologische Verfahren.- Weinheim (Chemie).

Deutscher Normenausschuß (DNA) (1972): Baunormen, Baugrund.- DIN Taschenbuch 36: 324 S.; Berlin, Köln, Frankfurt (Beuth).

DIN Deutsches Institut für Normung e.V. (1979): DIN 4049, Teil 1, Hydrologie, Begriffe quantitativ.- 54 S.; Berlin & Köln (Beuth).

FERGUSON, J. F. & GAVIS, J. (1972): A Review of the Arsenic Cycle in Natural Waters.- Water Research, 6: 1259-1274; Oxford.

FÖRSTNER, U. & MÜLLER, G. (1974): Schwermetalle in Flüssen und Seen.- 225 S.; Berlin, Heidelberg, New York (Springer).

FÖRSTNER, U. & WITTMANN, G. (1983): Metal Pollution in the Aquatic Environment.- 2. Aufl. 486 S.; Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo (Springer).

FREEZE, R. A. & CHERRY, J. A. (1979): Groundwater.- 604 S.; Englewood Cliffs/USA (Prentice-Hall).

FREIER, R. K. (1976): Wässrige Lösungen.- Bd. 1: 440 S.; Berlin, New York (Gryter).

FREITAG, G., MERKEL, B., PRÖMPER, R. (1986): Bilanz natürlicher und anthropogener Wasserinhaltsstoffe im Einzugsgebiet München Harlaching.- In: Vortragsveranstaltung, 30. Oktober 1986, Sonderforschungsbereich 81, Techn. Univ. München: 103-123; München.

FRIED, J. J. (1975): Groundwater Pollution.- 330 S.; Amsterdam, Oxford, New York (Elsevier).

FRIMMEL, F. H. (1981): Komplexierung von Metallionen durch Gewässerhuminstoffe. III. Modellentwicklung und Gewässerbezug.- Z. Wasser/Abwasser-Forschung, 14 (1): 7-10; Weinheim.

FRIMMEL, F. H. (1982): Komplexierung und Remobilisierung in Gewässern.- In: REICHERT, J. & HAAR, U. de (1982): Schadstoffe im Wasser.- Deutsche Forschungsgemeinschaft [Hrsg.], 1: 342-366; Boppard (Boldt).

FRIND, E. O., SUDICKY, E. A., SCHELLENBERG, S. L. (1987): Micro-scale Modelling in the Study of Plume Evolution in Heterogeneous Media.- Stochastic Hydrol. Hydraul., 1: 263-279; Berlin, Heidelberg, New York.

FULLER, C & DAVIS, A. D. (1987): Processes and Kinetics of Cd²⁺ Sorption by a Calcareous Aquifer Sand.- Geochim. Cosmochim. Acta, 51: 1491-1502; Elmsford, New York.

GARCIA-MIRAGAYA, J. & PAGE, A. L. (1976): Influence of Ionic Strength and Inorganic Complex Formation on the Sorption of Trace Amounts of Cd by Montmorillonite.- Soil Sci. Soc. Am. J., 40: 658-663; Madison.

GARCIA-MIRAGAYA, J., CARDENAS, R. PAGE, A. L. (1983): Sorption of Cd and Zn on Kaolinite and Montmorillonite.- Proc. 4th Internat. Conf. Heavy Metals in the Environment, 2: 1244-1248; Heidelberg.

GARNIER, J. M., CRAMPON, N., PREAUX, C., POREL, G., VREULX, M. (1985): Tracage par ¹³C, ²H, I⁻ et Uranine dans la Nappe de la Craie Sénonienne en Ecoulement radial convergent (Bethune, France).- J. Hydrol., 78: 379-392; Amsterdam.

GARRELS, R. M. & CHRIST, C. L. (1965): Solutions, Minerals and Equilibria.- 450 S.; San Francisco (Freeman & Cooper).

GERB, L. (1958): Grundwassertypen.- Vom Wasser, 25: 16-47; Weinheim.

GOLTZ, M. N. & ROBERTS, P. V. (1987): Using the Method of Moments to Analyse Three-Dimensional Diffusion-Limited Solute Transport from Temporal and Spatial Perspectives.- Water Resour. Res., 23 (8): 1575-1585; Washington, D. C..

GUNTEN, H. R. von & KULL, T. P. (1986): Infiltration of Inorganic Compounds from the Glatt River, Switzerland, into a Groundwater Aquifer.- Water, Air and Soil Pollution, 29: 333-346; Dordrecht.

HAUNSCHILD, H. & JERZ, H. (1981): Erläuterungen zur Geologischen Karte von Bayern 1:500 000.- 3. Aufl., 168; München (Bayer. Geol. L.-Amt).

HEM, J. D. (1972): Chemistry and Occurrence of Cadmium and Zinc in Surface Water and Groundwater.- Water Resour. Res., 8 (3): 661-679; Washington, D. C..

HERMS, U. & BRÜMMER, G. (1980): Einfluß der Bodenreaktion auf Löslichkeit und tolerierbare Gesamtgehalte an Nickel, Kupfer, Zink, Cadmium und Blei in Böden und kompostierten Siedlungsabfällen.- Landwirtsch. Forschung, 33 (4): 408-423; Frankfurt.

HIGGINS, G. H. (1959): Evaluation of the Groundwater Contamination Hazard from Underground Nuclear Explosives.- J. Geophys. Res., 64: 1509-1519; Washington, D. C..

ISENBECK, M., SCHRÖTER, J., KRETSCHMER, W., MATTHESS, G., PEKDEGER, A., SCHULZ, H. D. (1985): Die Problematik des Retardationskonzeptes - dargestellt am Beispiel ausgewählter Schwermetalle.- Meyniana, 37: 47-64; Kiel.

ISENBECK, M., SCHRÖTER, J., TAYLOR, T., FIC, M., PEKDEGER, A., MATTHESS, G. (1987): Adsorption/Desorption and Solution/Precipitation Behavior of Cadmium as Influenced by the Chemical Properties of Ground Water and Aquifer Material.- Meyniana, 39: 7-21; Kiel.

JENNE, E. A. (1979): Chemical Modeling in Aqueous Systems.- ACS Symposium Series, 93: 914 S.; Washington D. C. (American Chemical Society).

JENNINGS, A. A. (1987): Critical Chemical Reaction Rates for Multicomponent Groundwater Contamination Models.- Water Resour. Res., 23 (9): 1775-1785; Washington, D. C..

KÄSS, W. (1965): Erfahrungen bei Färbversuchen mit Uranin.- Steir. Beitr. z. Hydrogeologie, 1965: 21-65; Graz.

KLOTZ, D. (1980): Untersuchungen zur hydrodynamischen Dispersion in wasserungesättigten porösen Medien.- Dt. Gewässerk. Mitt., 24 (6): 158-163; Koblenz.

KLOTZ, D. (1982): Verhalten hydrologischer Tracer in ausgewählten fluvioglazialen Kiesen, Hangschutt-Kiesen und tertiären Kies-Sanden aus Bayern.- Beiträge zur Geologie der Schweiz - Hydrologie, 28 (2): 245-256; Bern.

KLOTZ, D. & MOSER, H. (1974): Hydrodynamic Dispersion as Aquifer Characteristic: Model Experiments with Radioactive Tracers.- In: Isotope Techniques in Groundwater Hydrology, 2: 341-354; Wien (IAEA).

KLOTZ, D. & MOSER, H. (1980): Modelluntersuchungen zur longitudinalen und transversalen hydrodynamischen Dispersion von Tracerlösungen in porösen Medien. Ges. f. Strahlen- und Umweltforschung, München MBH, Bericht R 237: 76 S.; Neuherberg.

KLOTZ, D., SEILER, K.-P., MOSER, H., NEUMAIER, F. (1980): Dispersivity and Velocity Relationship from Laboratory and Field Experiments.- J. Hydrol., 45: 169-184; Amsterdam.

KLOTZ, D., LANG, H., MOSER, H. (1985): Experimentelle Untersuchungen zur Radionuklidmigration in der Umgebung des geplanten Endlagers für radioaktive Abfälle in der Schachtanlage Konrad, Untersuchungsprogramm I.- Ges. f. Strahlen- und Umweltforschung MBH, München, Bericht 34/85: 96 S.; Neuherberg.

KLOTZ, D., MALOSZEWSKI, P., MOSER, H. (1988): Mathematical Modeling of Radioactive Tracer Migration in Water Flowing through Saturated Porous Media.- Radionuclide Migration, Internat. Conf. on Chemistry and Migration Behaviour of Actinides and Fission Products in the Geosphere (1987); München, (im Druck).

KREFT, A. & ZUBER, A. (1978): On the Physical Meaning of the Dispersion Equation and its Solutions for Different Initial and Boundary Conditions.- Chem. Eng. Sci., 33: 1471-1480; London.

LANG, H. (1982): Zur Bestimmung von Verteilungsgleichgewichten zwischen Lockergesteinen und wässerigen Radionuklidlösungen mittels verschiedener Batchverfahren.- Dt. Gewässerk. Mitt., 26: 69-73; Koblenz.

LANGGUTH, H.-R. & VOIGT, R. (1980): Hydrogeologische Methoden.- 486 S.; Berlin, Heidelberg, New York (Springer).

LECKIE, J. O. & JAMES, R. O. (1974): Control Mechanisms for Trace Metals.- In: Rubin, A. J. [ed.], Aqueous-Environmental Chemistry of Metals: 1-127; Ann Arbor/Mich. (Ann Arbor Science).

- LENDI, A. & ZUBER, A. (1970): Tracer Dispersion in Groundwater Experiments.- In: Isotope Hydrology, 619-641; Wien (IAEA).
- LEWIS, F. M., CLIFFORD, I. V., RUBIN, J. (1987): Solute Transport with Equilibrium Aqueous Complexation and either Sorption or Ion Exchange: Simulation Methodology and Applications.- J. Hydrol., 90: 81-115; Amsterdam.
- MAC NAUGHTON, M. G. & JAMES, R. O. (1974): Adsorption of Aqueous Mercury (II) Complexes at the Oxide/Water Interface.- J. Colloid. Interf. Sci., 47: 431-440; San Diego.
- MALOSZEWSKI, P., WITCZAK, S., ZUBER, A. (1980): Prediction of Pollutant Movement in Groundwaters. In: Nuclear Techniques in Groundwater Pollution Research, 61-81; Wien (IAEA).
- MALOSZEWSKI, P. & ZUBER, A. (1982): Determining the Turnover Time of Groundwater Systems with the Aid of Environmental Tracers.- J. Hydrol., 57: 207- 231; Amsterdam.
- MALOSZEWSKI, P. & ZUBER, A. (1985): On The Theory of Tracer Experiments in Fissured Rocks with a Porous Matrix.- J. Hydrol., 79: 333-358; Amsterdam.
- MANSSELL, R. S., SELIM, H. M., KANCHANASUT, P., DAVIDSON, J. M., FISKELL, J. G. A. (1977): Experimental and Simulated Transport of Phosphorous through Sandy Soils.- Water Resour. Res., 13: 189-194; Washington, D. C..
- MATTHESS, G. (1973): Die Beschaffenheit des Grundwassers. Lehrbuch der Hydrogeologie.- Bd. 2: 324 S.; Berlin, Stuttgart (Borntraeger).
- MATTHESS, G., ISENBECK, M., PEKDEGER, A., SCHENK, D., SCHRÖTER, J. (1985): Der Stofftransport im Grundwasser und die Wasserschutzgebietsrichtlinie W 101.- Umweltbundesamt [Hrsg.] Berichte 7/85: 181 S.; Berlin.
- MEYER, S. W. & TOMKINS, E. R. (1947): Ion Exchange as a Separation Method: A Theoretical Analysis of the Column Separation Process.- J. Amer. Chem. Soc., 69: 2866; Washington, D. C..
- MOSER, H. & RAUERT, W. (1980): Isotopenmethoden in der Hydrologie. Lehrbuch der Hydrogeologie.- Bd. 8: 400 S.; Berlin, Stuttgart (Borntraeger).
- PARKHUST, D. L., THORSTENSON, D. C., PLÜMMER, L. N. (1982): Phreege - a Computer Program for Geochemical Calculations.- U. S. Geol. Survey, Menlo Park, California.
- PETTIJOHN, F. J. (1975): Sedimentary rocks.- 3. Aufl.: 628 S.; New York (Harper & Row).

REICHERT, J. & HAAR, U. de (1982): Schadstoffe im Wasser.- Deutsche Forschungsgemeinschaft [Hrsg.], 1: 446 S.; Boppard (Boldt).

RICHTLINIEN FÜR TRINKWASSERSCHUTZGEBIETE (1975): DVGW Regelwerk, Technische Regeln, Arbeitsblatt W 101, 1. Teil: Schutzgebiete für Grundwasser.- 42 S.; Eschborn (DVGW).

RIEMER, R. (1983): Untersuchungen zum Transportverhalten von Bakterien in sandigen und kiesigen Filtermedien.- Diss. Univ. Kiel, 161 S.; Kiel.

RUBIN, J. & JAMES, R. V. (1973): Dispersion-Affected Transport of Reacting Solutes in Saturated Porous Media: Galerkin Method Applied to Equilibrium-Controlled Exchange in Unidirectional Steady Water Flow.- Water Resour. Res. 9 (5): 1332-1356; Washington, D. C..

RUSSEL, R. D. & TAYLOR, R. E. (1937): Roundness and Shape of Mississippi River Sands.- J. Geol., 45: 225-267; Chicago.

SAH, R. H. & MIKKELSEN, D. S. (1986): Effects of Anaerobic Decomposition of Organic Matter on Sorption and Transformations of Phosphate in Drained Soils: 1. Effects on Phosphate Sorption.- Soil Science, 142 (5): 267-274; Baltimore.

SCHEFFER, F. & SCHACHTSCHABEL, P. (1979): Lehrbuch der Bodenkunde.- 10. Aufl., 394 S.; Stuttgart (Enke).

SCHIRM, E. (1968): Die hydrogeologischen Verhältnisse der Münchener Schotterebene östlich der Isar.- Bayer. Landesstelle für Gewässerkunde, 7: 139 S.; München.

SCHÖTTLER, U. (1977): Natürliche Filtrationssysteme und Schwermetalle, aufgezeigt am Beispiel von Quecksilber und Cadmium.- Vom Wasser, 49: 295-313; Weinheim.

SCHÖTTLER, U. (1986): Wechselwirkungen von ausgewählten Spurenelementen mit chemisch-biologischen Prozessen bei Uferfiltration, künstlicher Grundwasseranreicherung und Untergrundpassage.- Veröff. d. Instituts für Wasserforschung GmbH Dortmund u. d. Hydrol. Abt. der Dortmunder Stadtwerke AG, 34: 234 S.; Dortmund.

SCHWEICH, D. & SARDIN, M. (1981): Adsorption, Partition, Ion Exchange and Chemical Reaction in Batch Reactors or in Columns - a Review.- J. Hydrol., 50: 1-33; Amsterdam.

SCHWEICH, D. & SARDIN, M. (1986): Methodology for Determining Distribution Coefficients and Alternative Description of the Sorption Process.- In: Application of Distribution Coefficients to Radiological Assessment Models, T. H. Sibley and C. Myttenaere [eds.], 15-53; London, New York (Elsevier).

SEILER, K.-P. (1973): Durchlässigkeit, Porosität und Kornverteilung quartärer Kies-Sand-Ablagerungen des bayerischen Alpenvorlandes.- gwf/Wasser-Abwasser, 114 (8): 353-400; München.

SEILER, K.-P. (1975 a): Geologische Grenzflächen in fluvio-glazialen Kiessanden und ihr Einfluß auf die Grundwasserbewegung. Hydrometrische und radiohydrometrische Untersuchungsergebnisse aus dem Norden der Münchener Schotterebene.- Z. dt. geol. Ges., 126: 349-357; Hannover.

SEILER, K.-P. (1975 b): Nutzbares Hohlraumvolumen, auffüllbares Hohlraumvolumen und Speicherkoeffizient.- bbr, 26 (10): 363-365; Köln.

SEILER, K.-P. & BAKER, D. (1985): Der Einfluß der Schichtung auf die Sickerwasserbewegung bei punkt- bzw. linienförmiger Infiltration.- Z. dt. Geol. Ges., 136: 659-672; Hannover.

SEILER, K.-P. (1986): Feldversuche zur Ausbreitung konservativer Tracer und von Bakterien in quartären Kiesen Süddeutschlands.- Wiener Mitteilungen, 66: 229-257; Wien.

SELENKA, F. (1982): Nitrat - Nitrit - Nitrosamine in Gewässern.- Deutsche Forschungsgemeinschaft [Hrsg.], 238 S.; Weinheim (Chemie).

SMEDT, F. de, WAUTERS, F., SEVILLA, J. (1986): Study of Tracer Movement through Unsaturated Sand.- J. Hydrol., 85: 169-181; Amsterdam.

STUMM, W. & MORGAN, J. J. (1981): Aquatic Chemistry.- 2nd. Ed., 780 S.; New York, London, Sidney, Toronto (WILEY).

SUDICKY, E. A. (1986): A Natural Gradient Experiment on Solute Transport in a Sand Aquifer: Spatial Variability of Hydraulic Conductivity and its Role in the Dispersion Process.- Water Resour. Res., 22: 2069-2082; Washington, D. C..

THORMANN, A. (1986): Eintrag von Schadstoffen über Klärschlamm und Abfälle.- Agrarspektrum, 11: 31-44; Frankfurt, München, Münster-Hiltrup, Wien, Bern.

TRINKWASSERVERORDNUNG (1986): s. Verordnung über Trinkwasser und über Brauchwasser für Lebensmittelbetriebe.

VERORDNUNG ÜBER TRINKWASSER UND ÜBER WASSER FÜR LEBENSMITTELBETRIEBE (TRINKWASSERVERORDNUNG) (1986): Bundesgesetzblatt Teil 1: S. 760; Mai 1986.- In: LERSNER, H. v. & ROTH, H. [Hrsg.]: Handbuch des Deutschen Wasserrechts, C442; Berlin (Schmidt).

ZAHN, M. (1984): Teil A: Geologische, sedimentpetrographische und hydrogeologische Untersuchungen im Nord-West-Teil des Pleistozänen Inn-Vorlandgletschers (West-Teil des Gradabteilungsblattes 7838 Albaching 1 : 25 000).- Teil B: Auswertung hydrochemischer Daten aus dem Quartär-Gebiet zwischen Inn und Salzach in Hinblick auf anthropogene Beeinflussungen des Grundwassers.- Unveröff. Dipl.-Arb. Inst. f. Allgem. und Angew. Geol. der Univ. München: 169 S.; München.

ZUBER, A. (1974): Theoretical Possibilities of the Two-Well Pulse Method.- In: Isotope Techniques in Groundwater Hydrology, 2: 277-294; Wien (IAEA).

ZUBER, A. (1983): Models for Tracer Flow.- In: Tracer Methods in Isotope Hydrology. IAEA-TECDOC, 291: 67-112; Wien (IAEA).

Lebenslauf

Michael Zahn

geboren am 25. 09. 1956 in Mannheim

Eltern: Emil Zahn, Dipl.-Ing.
Rosemarie Zahn, geb. Demoll

Familienstand: ledig
Staatsangehörigkeit: deutsch

1962 - 1975 Schulbildung

1975 Allgemeine Hochschulreife an der Deutschen Schule
Lissabon

1975 - 1977 Student der Physik an der Universität München

1977 - 1984 Studium der Geologie an der Universität München

1984 Diplomgeologen Hauptprüfung
am Geologischen Institut der Universität München

1984 seit November 1984 Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Hydrologie der Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung mbH., München.

Meine akademischen Lehrer waren:

G. Angensteiner, J. Bodechtel, V. Fahlbusch, H. G. Gierloff-Emden, W.-D. Grimm, H. Hagn, D. Herm, R. Höll, H. G. Huckenholz, H. Jagodzinski, D. D. Klemm, K. Kreutzer, L. Masch, H. Moser, G. Propach, K. E. Rehfuess, K. Schmidt, K.-P. Seiler, G. Troll, K. Weber-Diefenbach, F. Wilhelm.

